

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1939

Z. anal.
Chem.

Pfeiffer's

Labovac - Pharma - Pumpe D.R.P.

mit Universalmotor

ist die

**Laboratoriums-
Kleinpumpe für
Vakuum u. Druckluft**

Schneller und
bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 118

Inhaltsverzeichnis

Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen

Seite

Schütze, M., Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs in Zinkoxyd (mit 1 Abbildung)	241
Schütze, M., Ein neues Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen (mit 4 Abbildungen)	245
Zimmermann, W., Mikroanalytische Ausführungsform der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen (mit 4 Abbildungen)	258
Becker, H., Maßanalytische Schwefelsäurebestimmung in schwefelsäurehaltiger Kaliumpermanganatlösung	263

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (D. Balarew. F. Twyman).	264
Qualitative Mikroanalyse (E. Schröer. F. Halla und F. Ritter. F. Feigl und V. Demant. Richard Berg und M. Teitelbaum)	265
Mikrobestimmung von Sulfatlösungen (E. Abrahamczik und F. Blümel. F. Henle)	268
Mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen (F. Krumholz und F. Hönel).	270

Fortsetzung III. Umschlagseite



Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs in Zinkoxyd.

Von

Max Schütze.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G.
Werk Ludwigshafen.

[Eingegangen am 1. November 1939.]

Im Verlaufe von Arbeiten über Zinkstaub wurde es notwendig, den genauen Sauerstoffgehalt des Zinkstaubes zu ermitteln, was nur durch eine direkte Sauerstoffbestimmung möglich war.

In verschiedenen Richtungen ausgeführte Versuche, wie z. B. die Reduktion des Zinkoxyds mit Wasserstoff und die Bestimmung des gebildeten Wassers, verliefen ergebnislos und erst die Reduktion des bei den vorliegenden Versuchen als Testsubstanz verwendeten Zinkoxyds mit Kohlenstoff brachte brauchbare Ergebnisse.

Die Grundlagen unserer Methode sind folgende: Man reduziert in einem möglichst sauerstofffreien Stickstoffstrom die zu analysierende

= Zn + CO und
Röhrchen, in dem
Kohlendioxyd
für sich auf-
werden.

wendete Appa-

Diesem Heft liegt das Namen-
und Sach-Verzeichnis für den
Band 117 bei.

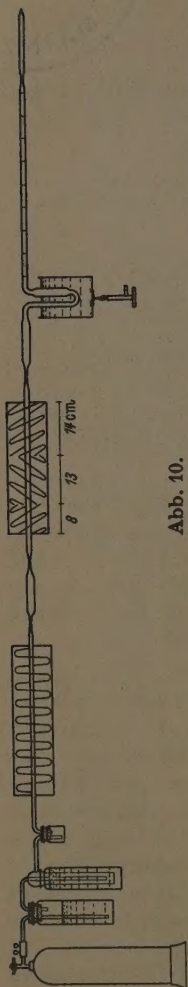
mit einer Ge-
e Waschflasche
richloridlösung
von dem von
hriebene Gaso-
äußeren Gefäß
Entlüftung nur
verhindert, daß

Luft mit der Kalilauge in Berührung kommt, da dauernd überschüssiger Stickstoff aus dem Röhrchen austritt. Der Stickstoff streicht weiter durch einen mit konz. Schwefelsäure beschickten Blasenähler und ein

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. von H. Roth (1935), S. 23.

Kontaktrohr aus schwer schmelzbarem Glas, das mit Kupfer aus frisch gefällttem und mit Wasserstoff vorsichtig reduziertem Kupferhydroxyd gefüllt ist und durch einen elektrischen Ofen auf $250-400^{\circ}$ geheizt wird. Nach Verlassen des hieran anschließenden Trockenrohres, das mit Natronkalk, Natronasbest und Phosphorpentoxyd-Bimsstein beschickt ist, tritt der so gereinigte Stickstoff in das eigentliche Reaktionsrohr. Dieses Rohr aus Bergkrystall hat eine Länge von $53-55\text{ cm}$; lichte Weite und Schnabel entsprechen den Maßen des Verbrennungsrohres beim Mikro-Dumas-Verfahren. Etwa 4 cm von dem Ansatz des Schnabels entfernt läßt man das Rohr an zwei gegenüberliegenden Stellen etwas einfallen, damit eine Quarzkugel, die beim Füllen des Rohres mit Kohle als Unterlage dient, nicht bis zum Schnabel durchfallen kann. Der so zwischen Schnabelansatz und Quarzkugel entstehende Hohlraum bleibt leer und dient im Falle der Analyse des Zinkoxyds zur Aufnahme des bei der Bestimmung wegdestillierenden Zinks. Von dieser Quarzperle an befindet sich das Rohr im elektrischen Ofen und ist auf Ofenlänge mit Kohle gefüllt. Als Abschluß ist eine weitere Quarzperle empfehlenswert, die das Zurückschleichen der Kohle beim Einführen des Rohres in den Ofen bzw. beim Erhitzen verhindert. Zur Füllung des Reaktionsrohres wird ein Äthylenruß verwendet, der bei 530° im Quarzrohr mit reinem metallischem Nickel als Katalysator hergestellt, in einer Pastillenpresse gepreßt und hierauf zerkleinert wird. Verwendet werden die Stückchen, die durch ein Sieb von 121 Maschen/qcm hindurchgehen und auf einem Sieb von 878 Maschen/qcm liegen bleiben.

Abb. 10.



umschließt, in dem die Hauptreaktion vor sich geht, wird in einen zweiten Stromkreis eingeschaltet.

Der Stickstoff und das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd gelangen durch ein mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd-Bimsstein

gefülltes Röhrchen in das U-förmige Gefäß, das mit Jodpentoxyd-Glaswolle gefüllt ist und auf 160° erhitzt wird; hierin wird das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert. Um die Gase von Joddämpfen zu befreien, werden sie durch ein etwa 45 cm langes Rohr von der Stärke des Verbrennungsrohres geleitet, in dem Watteschichten mit Schichten von Kaliumjodidkrystallen abwechseln. Die erste Watteschicht wird mit einigen Tropfen gesättigter Kaliumjodidlösung getränkt, auf die letzte Watteschicht gibt man noch Phosphorpentoxyd-Bimsstein, um die Feuchtigkeit, die vom Kaliumjodid herrührt, zurückzuhalten. Die Zurückhaltung des Jods kann auch durch eine kleine Schicht Tetramethyldiamidodiphenylmethan erfolgen. Zum Schluß wird das Kohlendioxyd in einem Mikro-Absorptionsröhrchen nach Pregl¹⁾, das allerdings mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd-Bimsstein gefüllt ist, absorbiert; das Absorptionsröhrchen wird vor und nach der Reaktion auf einer Halbmikrowaage gewogen.

Für eine gleichmäßige Gasgeschwindigkeit wird durch Benutzung einer Mariotteschen Flasche Sorge getragen. Bei der Bestimmung von Sauerstoff in Zinkstauben ist eine größere Einwage nötig; infolgedessen kann wegen der großen Mengen abdestillierenden Zinks die Gasgeschwindigkeit mit der Mariotteschen Flasche gewöhnlich nicht eingehalten werden. Es ist in diesem Falle empfehlenswert, die Apparatur direkt mit einer Vakuumleitung zu verbinden und zur Gasregulierung wie üblich ein T-Stück mit einem Waschfläschchen und Klemmschraube zu verwenden. Für die Verbindung der Glasapparaturen miteinander wurde ein mit Vaseline imprägnierter Schlauch verwendet, wie ihn Pregl für die Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmung vorschreibt.

Um zu guten Ergebnissen zu gelangen, muß man absolut gleichmäßig und zuverlässig arbeiten. Ein Reaktionsrohr, das über Nacht oder länger unbenutzt gestanden hat, muß zunächst einmal im gereinigten Stickstoffstrom etwa 20 Min. auf 1000° hochgeheizt werden. Hierauf schaltet man den dreiteiligen Ofen aus, zieht das Reaktionsrohr heraus und bläst zur rascheren Abkühlung kalte Luft durch den Ofen. Das Rohr läßt man unter Durchstreichen des gereinigten Stickstoffs abkühlen. Während dieser Zeit wägt man in ein Quarzschiffchen etwa 50 mg Zinkoxyd ein und tariert das Absorptionsröhrchen. Hierauf dreht man unter peinlichem Vermeiden von Luftzutritt das Kohlenrohr um und verbindet den Schnabel mit der Stickstoffleitung. Über das nach oben gerichtete Ende des Verbrennungsrohres stülpt man eine sonst ständig mit einem Gummistopfen verschlossene Füllbirne, um auch diese mit gereinigtem Stickstoff zu spülen. Die Füllbirne entspricht der Form nach den bei den Makroverbrennungen zum Einfüllen des Kupferoxyds gebräuchlichen Gefäßen,

¹⁾ a. a. O.

ist aber entsprechend kleiner; der kugelförmige Teil ist so groß, daß eine vollständige Rohrfüllung darin Platz hat. Von der Kohleschicht, die nach der Länge des Ofens 35 cm beträgt, werden nun, immer unter Durchleiten von Stickstoff, 21 cm ausgefüllt und wieder 6 cm in das Rohr zurückgegeben (was zur Auflockerung der Kohle nötig ist). Nach vorsichtigem Einführen des Schiffchens mit der Substanz wird letztere möglichst gut mit der aufgelockerten Kohle gemischt. Jetzt wird die übriggebliebene Kohle (einer Schicht von 15 cm entsprechend) in das Rohr eingefüllt. Das Rohr wird vorsichtig gedreht, mit der Stickstoffleitung verbunden und mit dem Schnabel nach vorn in den dreiteiligen Ofen, der inzwischen auf eine Temperatur von etwa 250° abgekühlt ist, eingeführt. Sofort werden der vordere und der hintere Teil des Ofens gleichzeitig und so rasch wie möglich hochgeheizt. Der Schnabel des Rohres wird mit dem übrigen Teil der Apparatur einschließlich des Absorptionsröhrchens verbunden. Mit der Mariotteschen Flasche wird die richtige Blasenahl eingestellt. Ist die Temperatur der beiden Endofenteile auf 900° gestiegen, dann wird auch der mittlere Teil angeheizt. Den Beginn der Reaktion erkennt man am Auftreten von Joddämpfen im Jodpentoxydrohr. Der ganze Ofen wird bis zum Ende der Analyse auf 1000° gehalten.

Sind im Jodpentoxydrohr keine Joddämpfe mehr sichtbar, wird der Ofen abgestellt. Es wird noch 20 Min. Stickstoff durch die Apparatur geleitet und dann das Absorptionsröhrchen abgenommen. Dieses wird geputzt und nach Temperatúrausgleich auf der Halbmikrowaage gewogen. Man kann natürlich auch daran denken, das im Jodpentoxydröhrchen freiwerdende Jod in einem Absorptionsmittel aufzunehmen und zur Wägung zu bringen. Als quantitatives Absorptionsmittel für Jod, das kein Kohlendioxyd zurückhält, sei hier beispielsweise Tetramethyldiamidodiphenylmethan erwähnt. Es gibt auch Möglichkeiten, sowohl das Jod als auch das Kohlendioxyd in einem Gang quantitativ gravimetrisch bzw. titrimetrisch zu erfassen. Die ganze Bestimmung dauert etwa 2 Stdn. Da der Stickstoff nicht ganz sauerstofffrei ist, muß noch der Blindwert unter genau denselben Bedingungen wie beim Versuch ermittelt werden. Dieser Blindwert, der hin und wieder nachgeprüft werden muß und der von der beim Versuch gefundenen Kohlendioxydmenge in Abzug kommt, betrug bei uns etwa 3,0 mg.

Für ein Zinkoxyd reinst pro analysi (Merck), das theoretisch 19,66% Sauerstoff enthält, wurden folgende Werte gefunden:

19,75; 19,60; 19,60; 19,73; 19,51; 19,62.

Man sieht hieraus, daß die Fehlergrenze bei etwa $\pm 0,1\%$ liegt.

Bei Zinkstauben wurden Einwagen von 0,8—1,1 g angewendet. Weil Bergkrystallrohr und Quarzschiffchen durch das viele Metall zu stark angegriffen werden, muß man das Mischen der Substanz mit Kohle und das Einfüllen in das Reaktionsrohr so ausführen, wie es Pregl für

die Mikro-Stickstoffbestimmung vorschreibt. Die Blasen Zahl wurde, wie schon vorher ausgeführt ist, in diesem Fall mit Vakuum eingestellt.

Bei acht untersuchten Zinkstaubproben wurden folgende a- und b-Werte für Zinkoxyd (aus dem Gesamtsauerstoff errechnet) erhalten:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
a:	5,99	4,87	5,82	4,47	5,64	5,75	6,39	6,85%
b:	6,04	4,66	5,87	4,62	5,46	5,61	6,44	6,66%.

Durch die Verunreinigung des technischen Zinkstaubes mit anderen nicht flüchtigen Metallen wird die Kohle allmählich stark verunreinigt und muß dann eher durch neue ersetzt werden, als dies bei reinem Zinkoxyd nötig ist.

Orientierende Versuche mit Cadmiumoxyd, Zinkcarbonat und Cadmiumcarbonat zeigten, daß sich diese Verbindungen im wesentlichen wie Zinkoxyd verhalten; im besonderen wird bei den Carbonaten ebenfalls der gesamte Sauerstoff erhalten. Für Bleioxyd, Mennige und Bleisuperoxyd, soweit sie nur als Verunreinigungen des technischen Zinkstaubs in Frage kommen, dürfte dasselbe gelten. Zur Analyse der reinen Substanzen müßte die Methodik gegebenenfalls noch etwas geändert werden, da mit einem Einfluß dieser Metalle auf die Kohle gerechnet werden muß. Da auch der Sauerstoff des Wassers in der beschriebenen Apparatur quantitativ erfaßt wird, muß das in der Analysesubstanz enthaltene Wasser rechnerisch berücksichtigt oder die Substanz vor der Analyse getrocknet werden.

Die in der folgenden Arbeit über die Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen beschriebenen Verbesserungen und Vereinfachungen können natürlich sinngemäß auch auf die Sauerstoffbestimmung in Zinkoxyd übertragen werden.

Ein neues Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen.

Von

Max Schütze.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G.
Werk Ludwigshafen.

[Eingegangen am 1. November 1939.]

Den Sauerstoffgehalt einer Substanz aus der Differenz der für die anderen Elemente gefundenen Werte zu errechnen, ist bei dem heutigen Stande der analytischen Chemie untragbar.

Schon von verschiedenen Seiten hat man das Problem anzufassen

versucht, aber eine restlose Befriedigung haben diese Arbeiten¹⁾ dem Analytiker nicht gebracht.

Als die vorhergehende Arbeit über die direkte Sauerstoffbestimmung in Zinkoxyd zum guten Ende geführt worden war, lag es nahe, diese neue Methode auch einmal auf organische Substanzen anzuwenden. Schon die ersten Versuche berechtigten zu den größten Hoffnungen.

Besonderer Umstände wegen ist das neue Verfahren als Halbmikromethode ausgearbeitet worden. Hierbei werden in einer kleinen Apparatur die organischen Verbindungen thermisch zersetzt und die Krackprodukte im reinen Stickstoffstrom über auf 1000° erhitzten Kohlenstoff geleitet, wobei aller Sauerstoff, mag er elementar, als Wasser oder sonstwie gebunden vorliegen, quantitativ in Kohlenoxyd übergeführt wird, das dann weiter an einem Oxydationsmittel bei Zimmertemperatur zu Kohlendioxyd oxydiert wird; letzteres wird in herkömmlicher Weise aufgefangen und bestimmt. Ein Atom Sauerstoff ergibt ein Molekül Kohlendioxyd. Der Umrechnungsfaktor ist 0,3636.

Die Fehlergrenze liegt bei $\pm 0,2\%$ wie bei der Mikroelementaranalyse. Stickstoff, Halogen und Schwefel sind unschädlich. Man kann im Bedarfsfalle sogar Halogen und Sauerstoff nebeneinander quantitativ bestimmen. Auch bei der Analyse von Flüssigkeiten haben sich bisher keine Schwierigkeiten ergeben. Die Einwage beträgt etwa 25 mg; sie darf aber in weiten Grenzen schwanken. Sauerstoffgehalte unter 1% oder über 50% haben auf das Resultat keinen Einfluß. Innerhalb 1 Stde. kann eine Bestimmung einschließlich Wägungen durchgeführt werden. Auch in Gasen ist der Sauerstoffgehalt genau so gut zu bestimmen. Es steht nichts im Wege, die Methode in eine Makro- oder Mikromethode umzuwandeln. In letzterem Falle ist mit einer Zeitdauer von $\frac{1}{2}$ Stde. für jede Bestimmung zu rechnen.

Bei der Halbmikromethode sind die Aussichten für ein automatisches Vorrücken der Heizquelle zum Verkracken der Substanz nicht sehr günstig.

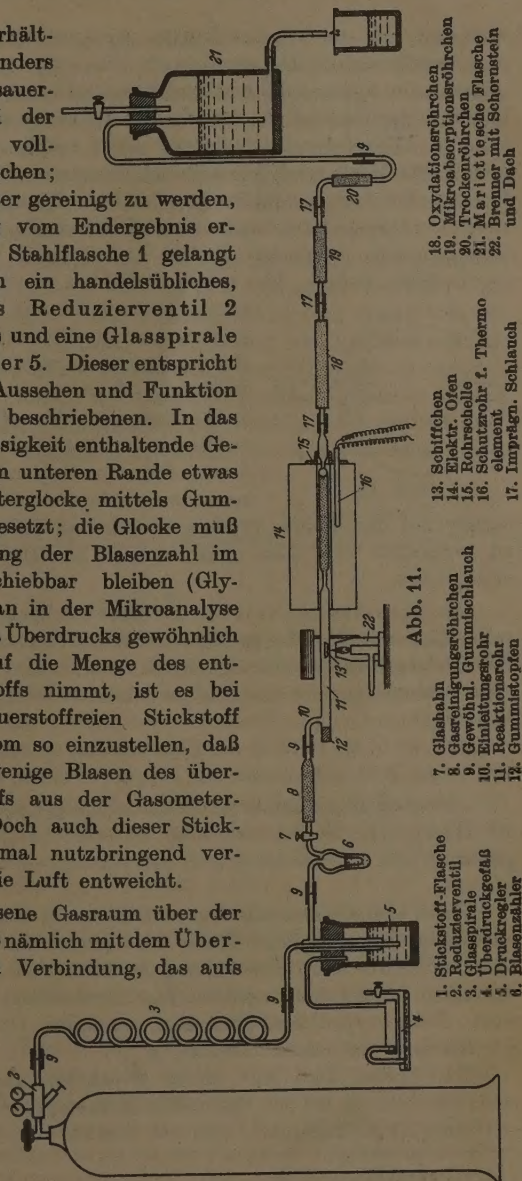
Die in Abb. 11 (S. 247) skizzierte Apparatur, die in langwierigen Arbeiten entwickelt worden ist, genügt den Anforderungen an eine Halbmikroapparatur in jeder Weise. Auf Entwicklungsarbeiten einzugehen, würde viel zu weit führen; die Apparatur wird daher nur in ihrer endgültigen Form veranschaulicht. Das Arbeiten damit ist bezüglich Genauigkeit und Schwierigkeit etwa dem Arbeiten mit der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur nach Pregl gleichzusetzen.

¹⁾ A. Mitscherlich, Pogg. Ann. 130, 536 (1841) und diese Ztschrift. 6, 136 (1867). — H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl., S. 364–366 (1922). — H. Hennig, Chemische Fabrik 9, 239 (1936); vgl. diese Ztschrift. 111, 37 (1937/38). — H. ter Meulen und J. Heslinga, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse (1927).

Der im Handel erhältliche Stickstoff (besonders gereinigt, praktisch sauerstofffrei) genügt bei der Halbmikromethode vollkommen den Ansprüchen; er braucht nicht weiter gereinigt zu werden, auch ist kein Abzug vom Endergebnis erforderlich. Aus der Stahlflasche 1 gelangt der Stickstoff durch ein handelsübliches, vollkommen dichtes Reduzierventil 2 (Aluminiumdichtung) und eine Glasspirale 3 in den Druckregler 5. Dieser entspricht an und für sich in Aussehen und Funktion dem von F. Pregl¹⁾ beschriebenen. In das äußere, die Sperrflüssigkeit enthaltende Gefäß aber wird die am unteren Rande etwas ausgezackte Gasometerglocke mittels Gummistopfens fest eingesetzt; die Glocke muß indes zur Einstellung der Blasenzahl im Gummistopfen verschiebbar bleiben (Glycerin). Während man in der Mikroanalyse bei der Erzeugung des Überdrucks gewöhnlich wenig Rücksicht auf die Menge des entweichenden Sauerstoffs nimmt, ist es bei dem wertvollen sauerstofffreien Stickstoff ratsam, den Gasstrom so einzustellen, daß in der Minute nur wenige Blasen des überschüssigen Stickstoffs aus der Gasometerglocke austreten. Doch auch dieser Stickstoff wird noch einmal nutzbringend verwendet, ehe er in die Luft entweicht.

Der abgeschlossene Gasraum über der Sperrflüssigkeit steht nämlich mit dem Überdruckgefäß (4) in Verbindung, das aufs peinlichste den Zu-

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Auflage von H. Roth, S. 23 (1935); im folgenden mit „Pregl-Roth“ bezeichnet.



tritt von Luft zum Stickstoffstrom, was sowohl durch Diffusion durch die Sperrflüssigkeit als auch durch Einsaugen bei unsachgemäßer Bedienung der Apparatur eintreten könnte, zu verhindern hat. Diesen Aufgaben entspricht auch die Ausführung des Gefäßes (4, Abb. 11 im Längsschnitt, Abb. 12 im Querschnitt). Zwei möglichst flache geschlossene Gefäße (die Form spielt keine Rolle), von denen das untere etwa 100 ccm fassen sollte und zur Hälfte mit der Sperrflüssigkeit gefüllt ist, stehen übereinander und sind durch ein möglichst niedriges U-förmiges Glasrohr so miteinander verbunden, daß die Enden jeweils bis fast auf den Boden des Gefäßes reichen. Das untere Gefäß hat an der oberen Fläche einen

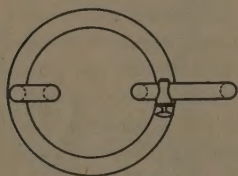


Abb. 12.

kurzen Stutzen, der mit der Luft in Verbindung steht und bei unbenutzter Apparatur mit einem Hahn verschlossen wird; das obere Gefäß steht durch ein Glasrohr mit dem Druckregler (5) in Verbindung. Um Undichtigkeit zu vermeiden, ist es empfehlenswert, das ganze Überdruckgefäß ohne Schlauchverbindung aus Glas herstellen zu lassen. Die flache Flüssigkeits-

schicht hat den Zweck, größere Druckschwankungen in der Apparatur zu vermeiden und damit ein leichtes Einhalten der Blasenzahl zu ermöglichen.

Als Sperrflüssigkeit für das Überdruckgefäß (4) und den Druckregler (5) sowie als Füllung für den Blasenzähler (6) hat sich 100%ige Schwefelsäure als eine Flüssigkeit, die weder beim Gasdurchgang schäumt oder verdunstet, noch die Analyse störende Dämpfe abgibt, am besten bewährt.

Für die in die Füllung des Blasenzählers eintauchende Capillare wird am besten K.P.G.-Glasrohr von Schott & Gen., Jena, verwendet.

Zwischen Blasenzähler und Gasreinigungsröhrchen (8) befindet sich ein Hahn (7), der jederzeit eine Unterbrechung des Stickstoffstroms gestattet und ein Zurücksteigen der Flüssigkeit z. B. über Nacht verhindert.

Hahn und Gasreinigungsröhrchen (8) sind durch einen Schliff verbunden, der nach der Füllung des letzteren mit Krönigischem Glas kitt abgedichtet wird. Die Füllung des Röhrchens besteht aus folgenden Schichten: Glaswolle, angefeuchteter Natronkalk, Natronasbest, Glaswolle, Phosphorpentoxyd-Bimsstein, wiederum Glaswolle und vorn an der Spitze etwas Baumwollwatte.

Die Spitze wird mit einem Stückchen gewöhnlichen Gummischlauchs (9), wie bei der Mikroelementaranalyse, Glas an Glas mit dem seitlichen Einleitungsrohr¹⁾ (10) des Reaktionsrohres (11) aus Berg-

¹⁾ Pregl-Roth S. 26.

krystall verbunden. Die Länge des Rohres beträgt von der Schnabelspitze bis zur Mündung, die mit einem Gummistopfen (12) verschlossen ist, 44 cm, der äußere Durchmesser 9 mm. Der hintere Teil des Rohres ist in Abb. 13 gesondert gezeichnet. Von a bis k liegt das Rohr im Ofen, der eine Länge von 16 cm hat. Der leere Raum b bis zur ersten Einschnürung d wird als Krackraum bezeichnet, weil die meisten Substanzen erst hier restlos zersetzt werden. Um Rohrverstopfungen durch Kohlenstoff zu vermeiden, ist dieser Raum unbedingt erforderlich.

Viele Substanzen zerfallen schon vor dem Eintritt in den elektrisch geheizten Teil des Rohres und machen das Rohrstück vor dem Ofen allmählich undurchsichtig. Diese Kohleabscheidungen haben auf die Bestimmung nicht den geringsten Einfluß und die Verkrackung der Substanz soll ganz allein durch Beobachtung des Blasen Zählers reguliert werden. Für jemanden, der die Apparatur ein paarmal bedient hat, spielt es keine Rolle, ob er ein Vordestillieren oder -sublimieren der Substanz genau sieht oder nicht; außerdem kann man den Kohlebeschlag wieder



Abb. 13.

herausglühen bzw. mit einer Bürste oder dgl. entfernen. Gewöhnlich ist aber auch bei langer Benutzung des Rohres der Kohlebeschlag gar nicht so dicht, daß man die Substanz nicht mehr beobachten könnte. Sind Rohre innen irgendwie angegriffen, dann ist eine Weiterverwendung nicht empfehlenswert.

Die Einschnürung d (Abb. 13) hat den Zweck, ein Abrutschen des Kohlenstoffs c in den Krackraum und damit eine Gangbildung zu verhindern, die einer innigen Berührung von Gasen und Dämpfen mit dem Kohlenstoff entgegenstehen und somit zu Fehlergebnissen Anlaß geben würde. Das Kohlenstoffvolumen beträgt 7 cm.

Die Quarzperle e, die an und für sich nicht zu groß gewählt werden darf und möglichst viel Spielraum im Rohr haben sollte, wird beim Füllen des Rohres durch die Einschnürung f gehalten und verhindert so ein Durchfallen von Kohlenstoff in den Hohlraum g und besonders in die Capillare h.

Viele Analysensubstanzen enthalten mehr oder minder flüchtige Verunreinigungen anorganischer Art, ebenso werden Spuren von Eisen, die in dem augenblicklich zur Rohrfüllung verwendeten Kohlenstoff enthalten sind, beim Bestimmen von Sauerstoff in Chlorwasserstoff enthaltenden oder durch unter den gegebenen Umständen sich bildende Verbindungen als Eisenchlorür verflüchtigt. Diese Verunreinigungen setzen

sich teilweise an der Perle fest und geben bei zu kleinem Spielraum der Perle zu zeitraubenden Druckänderungen in der Apparatur Anlaß. Die meisten flüchtigen Produkte setzen sich aber erst in dem Hohlraum *g* fest, den man groß genug wählen muß, um die Capillare *h* vor Verstopfung und das Gummischlauchstück (17, Abb. 11), das den Schnabel *i* mit dem nächsten Apparateteil verbindet, vor zu hoher Temperatur zu schützen. Dieser Schnabel von 5 cm Länge wird in der Mitte, besser noch etwas näher dem Rohr, zu einer Capillare (Abb. 13, *h*) von etwa 0,09 mm Durchmesser zum Abbremsen der Gasgeschwindigkeit ausgezogen; hierdurch wird ein einfaches und vollkommen einwandfreies Arbeiten sowohl bei der Vorbereitung der Apparatur zur Analyse als auch während der Bestimmung ermöglicht.

Vor dem Anschmelzen an das Rohr wird jede Capillare einer Prüfung unterzogen; wenn sie 20 Blasen Luft (36 Blasen entsprechen ungefähr 1 ccm) in 7—8 Sek. bei 2 cm Schwefelsäuredruck (100%ige Schwefelsäure) durchläßt, entspricht sie den Anforderungen.

Für die Einwäge werden Schiffchen (13, Abb. 11) aus Platin, Quarz, Graphit, Porzellan oder Sinterkorund in der für die Mikroelementaranalyse gebräuchlichen Größe verwendet.

Für die Rohrfüllung (Abb. 13, *c*) wurde von den vielen untersuchten Kohlenstoffsorten als völlig einwandfrei ein in besonderer Weise bei uns hergestellter Gasruß befunden. Damit soll aber nicht gesagt werden, daß es nicht auch noch andere brauchbare Rußarten gibt.

Um zu verhindern, daß größere Eisenpartikelchen mit ins Rohr gelangen, wird der Ruß zunächst durch ein Sieb von 878 Maschen/qcm geschüttet. Der feine Staub wird hiernach in einer Pastillenpresse oder in einer größeren Presse unter einem Druck von 250 kg/qcm gepreßt und zerkleinert. Die Körnung, die durch ein Sieb von 121 Maschen/qcm hindurchgeht und auf einem Sieb von 878 Maschen/qcm liegen bleibt, findet Verwendung. Sie wird in einem Quarzrohr ungefähr 1 Stde. in reinstem Stickstoff gesintert und ist hiernach zum Einbau ins Reaktionsrohr fertig. Das Sintern wird deshalb vorher ausgeführt, weil dadurch Hohlraum- und Gangbildung im Reaktionsrohr vermieden wird. Zur Füllung des Reaktionsrohres werden auf die Quarzperle zunächst einige gröbere Stückchen Kohle (etwa 0,1—0,2 ccm) gegeben, ehe die 7 ccm Kohlenstoff unter leichtem Aufstauchen eingeschüttet werden. Wie aus Abb. 13 zu ersehen ist, darf die Kohlefüllung nach dem vorsichtigen Einbau des Reaktionsrohres in den Ofen nicht die Öffnung der Einschnürung *d* erreichen, weil sonst das Rohr durch hier zersetzte Substanz zu rasch verstopft wird. Dringt beim Füllen des Rohres Kohlenstaub bis in die Capillare, so ist dieser durch Glühen mit einem Brenner und Durchsaugen von Luft mit der Mariotteschen Flasche leicht zu entfernen. Die Rohróffnung wird mit

einem gut passenden Gummistopfen verschlossen. Wichtig ist, daß das Reaktionsrohr erstmals in den kalten elektrischen Ofen eingeführt wird, da bei plötzlichem Erhitzen die Kohleschicht wieder auseinandergetrieben werden würde. Bei normalem Betrieb dürfte eine Kohlenstofffüllung für etwa 200 Bestimmungen ausreichen.

Als bewegliche Heizquelle muß ein mit kräftiger Flamme brennender Teclubrenner (22, Abb. 11) Verwendung finden, der mit einem Schornstein und einem Dach aus Eisenblech, das ein Futter aus Asbest besitzt, versehen ist. Im Platinschiffchen wurden 900° gemessen. Das Dach muß so angebracht sein, daß auch an der Eintrittsstelle des Reaktionsrohres in den elektrischen Ofen (14) höchste Temperaturen erreicht werden. Der Brenner ist zweckmäßigerweise auf einem Schlitten befestigt, dessen Kugelrollen auf den Schienen eines Gestells, das den Ofen trägt, leicht beweglich gleiten. Eine auf dem Reaktionsrohr verschiebbare Drahtnetzrolle dient hauptsächlich zum vorsichtigen Erhitzen und Vortreiben der Analysensubstanz.

Der elektrische Ofen (14) von 16 cm Länge muß lange Zeit für Temperaturen um 1000° brauchbar sein und auch an den Ofenenden auf höchste Temperaturen gebracht werden können. Als Schutzrohr für das Reaktionsrohr nahmen wir ein Pythagorasrohr. Um dieses Schutzrohr ist der Widerstandsdraht so gewickelt, daß die Windungen gegen die Enden des Ofens zunehmend dichter liegen. Auf diese Weise ist es möglich, den im Ofen liegenden Teil des Reaktionsrohres bis auf 1 cm am Anfang und am Ende gleichmäßig auf 1000° zu erhitzen. Bei 15 ist eine Schelle aus Eisenblech mit Asbesteinlage an dem Isolierkörper des Ofens befestigt, die das Reaktionsrohr festhält. Die Temperatur des Ofens muß regelmäßig gemessen und möglichst konstant bei 1000° gehalten werden; schon bei 950° verläuft die Bestimmung nicht mehr quantitativ, bei 1050° verläuft sie zwar noch richtig, doch läßt die Lebensdauer des Ofens dann sehr rasch nach. Zur genauen Temperaturkontrolle mit dem Thermoelement wird das Schutzrohr (16) aus Marquartmasse so in den Ofen eingebaut, daß es dicht an den Drahtwindungen und mit einem Ende in der Mitte des Ofens liegt. Vor der Benutzung müssen natürlich die Temperaturen im Reaktionsrohr und im Schutzrohr für das Thermoelement miteinander verglichen werden; bei neuen Öfen ist eine Nachkontrolle nach einiger Zeit erforderlich. Der Ofen ist gegen den Brenner mit einem Nickelblech geschützt.

Weil das Einstellen des Ofens auf 1000° eine geraume Zeit erfordert, schalten wir in den Stromkreis einen automatischen Zeitschalter Chronostop ein, der von der Firma Janke und Kunkel G. m. b. H., Köln, bezogen wurde. Auf diese Weise ist es möglich, morgens bei Arbeitsbeginn den Ofen bereits auf richtiger Temperatur zu haben.

Für die Schlauchverbindungen (17) wird ein imprägnierter Schlauch der Firma P. Haack, Wien¹⁾, verwendet. Die Gummistückchen muß man, sobald sie von der Apparatur entfernt werden, in einem Gefäß über Phosphorpentoxyd aufbewahren.

An den Schnabel des Reaktionsrohres schließt dicht das Oxydationsröhrchen (18, Abb. 11 und Abb. 14) an, von dessen sorgfältiger Füllung viel abhängt.

m ist ein Pfropf aus Baumwollwatte; n sind Glaswollschichten. Auf n_1 folgt ein Gemisch (1:1) von Natronasbest und bei 100° im Vakuum getrocknetem Natronkalk (o) in gleichmäßig kleiner Körnung. Die Aufgabe dieser Schicht ist es, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff und Blausäure, die bei verschiedenen Produkten in den Reaktionsgasen auftreten, zurückzuhalten. Natronasbest allein, mit dem längere Zeit die Versuche durchgeführt worden sind, absorbiert in diesem Falle längst nicht so gut wie das erwähnte Gemisch.

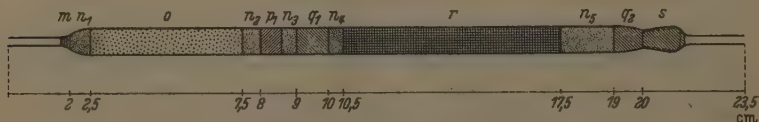


Abb. 14.

Zwischen den Glaswollschichten n_2 und n_3 liegt eine kleine Schicht Phosphorpentoxyd-Bimsstein (p), dann folgt eine Schicht mit Kaliumjodid durchsetzter Baumwollwatte (q_1). Zur Herstellung dieser Schicht wird Watte mit gesättigter Kaliumjodidlösung getränkt und in feuchtem Zustande gut zerzupft. Nach etwa 4stündigem Trocknen bei 100° im Trockenschrank ist die Watte gebrauchsfähig. Diese Schicht ist unbedingt erforderlich, um die vorhergehenden Absorptionsschichten o und p vor Verunreinigung durch das beim Oxydationsvorgang freiwerdende und im Ruhezustande leicht zurücksublimierende Jod zu schützen. Auf eine Glaswollschicht n_4 folgt die Schicht r. Sie besteht aus einem für diesen Zweck besonders entwickelten und zum Patent angemeldeten Oxydationsmittel auf Jodpentoxydbasis. Hier wird das im Reaktionsrohr gebildete Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert.

Durch eine breite Glaswollschicht n_5 wird die Schicht r von der Kaliumjodidwatteschicht q_2 getrennt, die bis in den Schliffstopfen (s) reicht und gegebenenfalls Spuren vom Gasstrom mitgenommenen Jods zurückhalten soll. Der Schliff wird durch Krönigschen Glaskitt abgedichtet. Nach jeder Schichtfüllung muß der noch leere Teil des Röhrchens sorgfältig gesäubert werden.

¹⁾ Pregl-Roth S. 32.

Nach ungefähr 80 Analysen ist das Oxydationsröhrchen verbraucht und muß frisch gefüllt werden. Wie weit der Verbrauch vorgeschritten ist, kann man an den auftretenden Jodkrystallen genau erkennen; ein weiteres Zeichen dafür, daß die Füllung gewechselt werden muß, ist die beginnende Braunfärbung der im Mikro-Absorptionsröhrchen (19) befindlichen Baumwollwatte. Die Bestimmung ist in diesem Falle immer noch brauchbar. Selbstverständlich ist statt dieses besonderen Oxydationsmittels auch die übliche Oxydation mittels auf 160° erhitzten Jodpentoxyds zu verwenden.

Zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds wird ein Mikro-Absorptionsröhrchen (19) nach Pregl¹⁾ verwendet, das jedoch eine andere Füllung²⁾ erhält. Die Schichtung ist folgende: Zunächst Baumwollwatte, dann Natronasbest, hierauf eine kleine Schicht Glaswolle-Phosphorpentoxid-Bimsstein, wieder etwas Glaswolle und zum Schluß Watte. Der Schliff wird ebenfalls mit Krönigschem Glaskitt abgedichtet.

Dem Absorptionsröhrchen schließt sich das Trockenröhrchen³⁾ (20) an, das im Gegensatz zu Pregl⁴⁾ mit Phosphorpentoxid-Bimsstein gefüllt wird. Für den bei der Bestimmung angewendeten verminderten Druck sorgt die Mariottesche Flasche⁵⁾ (21). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Apparatur bei entsprechenden kleinen Änderungen auch ohne Über- und Unterdruck verwendet werden kann.

Die Ausführung der Analyse erfolgt nach dem bei der Mikroelementaranalyse nach Pregl üblichen Prinzip. Daß die Apparatur vor der ersten Analyse aufs sorgfältigste von allen Wasser- und Sauerstoffresten befreit sein muß, ist selbstverständlich. Während vor dem Anbringen des Oxydations- und des Absorptionsröhrchens die Blasen Zahl des Stickstoffs 20 Blasen für 10 Sekunden beträgt, wird sie nach dem Anschließen der Röhrchen wesentlich kleiner. Infolgedessen wird mit der Mariotteschen Flasche⁵⁾ ein so starkes Vakuum erzeugt, daß im Blasen Zähler ungefähr 20 Blasen in 9,5—9,8 Sek. durchperlen.

Während das Mikro-Absorptionsröhrchen zur Wägung an der Apparatur mit Stickstoff ausgespült wird, wägt man etwa 25 mg der fein gepulverten Analysensubstanz in einem sauberen, zur Entfernung von Kohlenstoffresten und Wasser kurz zuvor ausgeglühten Platinschiffchen auf einer Halbmikrowaage und stellt das Schiffchen in einen Hand-exsiccator nach Pregl. Nach Hochstellen des beweglichen Hebels der Mariotteschen Flasche wird das Mikro-Absorptionsröhrchen abgenommen und die Gummiverbindung zum Trockenröhrchen mit einem

¹⁾ Pregl-Roth S. 36. — ²⁾ Pregl-Roth S. 51—52. — ³⁾ Pregl-Roth S. 38. — ⁴⁾ Pregl-Roth S. 52. — ⁵⁾ Pregl-Roth S. 38—39.

trockenen Glasstöpsel verschlossen. Das Absorptionsröhrchen wird nach der Preglschen Vorschrift¹⁾ behandelt.

Vor dessen Wägung wird die Substanz folgendermaßen ins Reaktionsrohr eingeführt: Das am freien Ende des Oxydationsröhrchens befindliche Gummistück wird entfernt und in das zur Aufbewahrung dienende Phosphorpentoxyd-Wägegglas gelegt. Aus diesem wird ein anderes Gummistück mit Glasstöpsel entnommen und auf das Oxydationsröhrchen gesetzt. Ohne etwas am Stickstoffstrom zu verändern, wird der Gummistopfen vom Reaktionsrohr entfernt, mit einem Platinhäkchen das im Rohr befindliche Platinschiffchen vorsichtig entfernt, das zweite Platinschiffchen mit der Substanz vorsichtig bis 10 cm vor den Ofeneingang eingeführt und der Gummistopfen wieder aufgesetzt. Ist die eingewogene Substanz sehr voluminös und leicht, so muß man, um Verluste zu vermeiden, beim Einführen in den Ofen den Hahn am Blasenähler für kurze Zeit schließen. Das Oxydationsröhrchen wird hierauf von seinem Verschluß befreit und nach Entfernen des Glasstöpsels mit dem Gummistück des Trockenröhrchens verbunden. Die Mariottesche Flasche wird hiernach von neuem betätigt. Während 10 Min. lang Stickstoff zur Entfernung der beim Substanzeinführen eingedrungenen Luft durch die Apparatur streicht, wird das Mikroabsorptionsröhrchen gewogen, das mit Hilfe einer Gabel²⁾ auf die Waage gelegt wird. Sind die zum Spülen erforderlichen 10 Min. verstrichen, so wird der Hebel der Mariotteschen Flasche wieder hochgestellt, die Verbindung zwischen Oxydations- und Trockenröhrchen gelöst und das Mikroabsorptionsröhrchen wieder in die Apparatur eingefügt. Bei jeder ersten Analyse des Tages kontrolliert man zuerst die Blasenzahl. Zu diesem Zweck wird die Verbindung zwischen Schnabel und Oxydationsröhrchen gelöst, die Blasenzahl abgestoppt, die Verbindung wieder hergestellt, die Mariottesche Flasche eingeschaltet, nach Druckausgleich die Blasenzahl wieder gestoppt und, wenn nötig, so reguliert, daß stets ein kleiner Unterdruck in der Apparatur von der Capillare ab herrscht.

Mit dem Verkracken der Substanz kann nun begonnen werden. Unter allmählichem Steigern der Flammengröße wird das Rohr auf Rotglut gebracht und die Substanz allmählich zersetzt bzw. vorgetrieben. Das Verkracken der Substanz wird so durchgeführt, daß etwa 30—50% Krackprodukte dem Stickstoffstrom beigemischt sind, d. h., daß die Blasenzahl um etwa 30—50% abnimmt; bei 75% Zersetzungsprodukten im Gasstrom wird die Bestimmung bereits falsch. Strömt der Stickstoff wieder mit normaler Geschwindigkeit, so wird der Brenner unter dem Schiffchen ganz aufgedreht und mindestens je 5 Min. an dieser Stelle sowie am Ofeneingang belassen. Hierauf wird der Brenner vom Ofengestell genommen,

¹⁾ Pregl-Roth S. 52—53. — ²⁾ Pregl-Roth S. 53.

auf kleine Flamme zurückgestellt und vorsichtig am Rohranfang wieder unter das Rohr gebracht. Hat man ihn allmählich wieder so eingestellt, daß er mit heißester Flamme brennt, wird das Rohr in etwa vier Abschnitten je 2 Min. gründlich durchgeglüht. Nach Entfernen des Brenners wird noch 10 Min. lang Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Vom ersten Unterstellen des Brenners bis zur Beendigung des Spülens soll die Dauer der Bestimmung ungefähr 45 Min. betragen. Bei Dauerbetrieb wird während des 10 Min. dauernden Spülens bereits die neue Substanz eingewogen.

Ist die Bestimmung beendet, so wird der Hebel der Mariotteschen Flasche wieder hochgestellt und das Mikro-Absorptionsröhrchen, wie oben beschrieben, ausgebaut und abgewischt. Nach dem Einführen der neuen Substanz findet die Wägung statt (siehe oben).

Die gefundene Menge Kohlendioxyd in Milligrammen, multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor 36,36 und dividiert durch die Einwage in Milligrammen, ergibt den Prozentgehalt der Substanz an Sauerstoff.

Als Testsubstanz findet Benzoessäure 6325 Kal. je Gramm (Mercks Präparate von bestimmter Verbrennungswärme) Verwendung.

Nachdem das Mikro-Absorptionsröhrchen zur letzten Wägung des Tages aus der Apparatur entfernt und das Gummistück am Trockenröhrchen mit einem Glasstöpsel verschlossen worden ist, wird das Oxydationsröhrchen vom Schnabel des Reaktionsrohres entfernt. Die beiden Gummiverbindungen werden in ein Phosphorpentoxyd-Wägegias gelegt und sowohl die beiden Enden des Oxydationsröhrchens als auch der Schnabel erhalten je eine Verschlussschraube aus imprägniertem, an einem Ende mit einem Glasstäbchen verschlossenem Gummischlauch. Jetzt wird der elektrische Ofen ausgeschaltet und der Hahn des Blasenjäblers zugedreht. Danach werden Feinstellschraube des Reduzierventils und Hahn des Überdruckgefäßes gleichzeitig geschlossen.

Nicht zu empfehlen ist das Abkühlenlassen des Reaktionsrohres im Stickstoffstrom, falls der Ofen am anderen Morgen vor Arbeitsbeginn automatisch eingeschaltet wird. In diesem Falle entsteht so viel Druck im Reaktionsrohr, daß die Capillare durch den beim Öffnen der Verschlussschraube fortgeschleuderten feinen Kohlenstoff verstopft wird.

Anders ist es, wenn das Rohr geschlossen, also nach Abstellen des Stickstoffs abkühlt; das Ingangsetzen des Stickstoffstromes bietet dann keine Schwierigkeit. Man öffnet zunächst das Ventil an der Stickstoffflasche, dann den Hahn am Überdruckgefäß und schließlich vorsichtig die Feinstellschraube des Reduzierventils, bis die Stickstoffblasen langsam durch das Überdruckgefäß perlen. Jetzt wird die Verschlussschraube vom Schnabel des Reaktionsrohres entfernt und sofort der Hahn am Blasenjäbler geöffnet. Sobald die Schlauchstücke (17, Abb. 11) frisch mit

Glycerin behandelt, sowie Oxydations-, Mikro-Absorptions- und Trockenröhrchen, einschließlich Mariottescher Flasche, mit der Apparatur verbunden sind, kann mit den Bestimmungen begonnen werden.

In denselben Glascapillaren, wie sie Pregl¹⁾ für die Mikro-Elementaranalyse verwendet, werden die Flüssigkeiten zur Sauerstoffbestimmung eingeschmolzen und gewogen. Als Unterlage wird zweckmäßig ein gebogenes Platinblech von solcher Größe verwendet, daß die zugeschmolzene Capillare vollständig auf dem Blech Platz hat. Das Einführen der Substanz und überhaupt die ganze Bestimmung erfolgt genau wie bei fester Substanz. Da die Glascapillare durch die hohe Temperatur des Teclubrenners zusammenschmilzt, besteht keine Gefahr, daß sauerstoffhaltige Dämpfe in der Capillare zurückbleiben und somit der Bestimmung entgegen. Sollte dies bei irgendeiner Flüssigkeit doch einmal der Fall sein, dann besteht immer noch die Möglichkeit, am Grunde der Capillare z. B. etwas reines festes Paraffin oder Benzidin p. a. Merck einzuschmelzen (entsprechend dem Kaliumchlorat bei Pregl), wodurch sauerstoffhaltige Dämpfe bestimmt restlos ausgetrieben werden. Selbstverständlich müssen die Flüssigkeiten während der Bestimmung vorsichtig aus der Capillare ausgetrieben werden, damit möglichst keine Verkrackung in der Capillare stattfindet.

Da Bestimmungen von Halogen neben Sauerstoff nur selten vorkommen, ist diese Abwandlung der Methode nicht bis ins einzelne durchgeführt worden, doch seien einige Anhaltspunkte gegeben.

Wahrscheinlich dürfen die zur Bestimmung kommenden Substanzen keinen Schwefel neben Halogen enthalten. Zweckmäßigerweise müßte der im Reaktionsrohr benötigte Kohlenstoff frei von Nickel und Eisen sein; Spuren Nickel dürften immer noch Spuren Eisen vorzuziehen sein. Die Apparatur müßte so gestaltet werden, daß man außer dem Mikroabsorptionsröhrchen für Kohlendioxyd (19, Abb. 11) noch ein zweites für Halogenwasserstoff zwischen Schnabel des Reaktionsrohres (11) und Oxydationsröhrchen (18) einschaltet. Die Absorptionsschicht (Abb. 14, o) in letzterem könnte dann natürlich wegfallen, wodurch ein größerer Raum für das Oxydationsmittel zur Verfügung stände.

Zur Prüfung der Frage, wie weit die Apparatur allgemein zur Sauerstoffbestimmung herangezogen werden kann, wurden auch organische, anorganische Elemente enthaltende Substanzen untersucht.

Wegen Übertritts in eine andere Abteilung unseres Werkes konnten wir diese Arbeiten nicht zu Ende führen. Die gesammelten Erfahrungen sollen jedoch mitgeteilt werden. Allgemein läßt sich mit größter Wahrscheinlichkeit sagen, daß der Sauerstoff bei allen Verbindungen, deren Metall an der Sulfosäuregruppe sitzt bzw. bei der Krackung ein Oxyd

¹⁾ Pregl-Roth S. 63.

bildet, das mit Kohlenstoff leicht reduzierbar ist (z. B. Zink, Cadmium, Kupfer), in der angeführten Halbmikroapparatur bestimmt werden kann. Falls sich aber bei einer Substanz, deren Metall an der Carboxylgruppe sitzt, durch das Kracken ein Oxyd oder ein bei 1000° beständiges Carbonat bildet, das entweder mit Kohlenstoff (Wasserstoff der Substanz?) überhaupt nicht reduziert wird oder dessen Kohlenstoff- (bzw. Wasserstoff-) Gehalt nicht zur vollen Reduktion ausreichen kann, dann fallen die Sauerstoffwerte selbstverständlich zu niedrig aus.

Beispielsweise wird bei Natriumbenzoat nicht der gesamte Sauerstoff gefunden. Es wurden deshalb mit dieser Verbindung sehr viele Bestimmungen durchgeführt, wobei Zusatz von vielen Kohlenstoffsorten auf verschiedenste Weise (auch Mischen in einer Schwingmühle) versucht wurde. Kurz läßt sich dazu sagen: Das Problem wäre zu lösen, wenn eine organische sauerstofffreie Substanz zur Verfügung stände, die bei niedriger Temperatur schmilzt, also die Analysensubstanz ganz durchdringen könnte, und, ohne zu sublimieren oder zu destillieren, möglichst auch ohne große Gasentwicklung sich unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt (C_3S_2 oder Cupren?). Wegen des bei der thermischen Zersetzung abdestillierenden Natriums, welches das Quarzrohr stark angreift, müßte in diesem Falle noch eine Schicht Quarzpulver auf die Substanz gestreut werden.

Da, wie oben erwähnt, Verbindungen, deren Metall an der Sulfosäuregruppe sitzt, richtige Sauerstoffwerte geben, wurde auch ein Zusatz von Schwefel in elementarer Form zur Analysensubstanz versucht. Falls es gelingt, den hierbei durch den Wasserstoff der Substanz entstehenden Schwefelwasserstoff vor dem Oxydationsröhrchen wegen der Schwefeldioxydbildung zu binden, dürfte das Verfahren zum Erfolg führen. Versuche mit aktiver Kohle, Bleiwatte, Bleichlorid und Kupfersulfat-Bimsstein fielen nicht sehr befriedigend aus. Die Kohlefüllung leidet erheblich durch den zugesetzten Schwefel, weshalb ihre öftere Erneuerung nötig wäre.

Wurde zum eingewogenen Natriumbenzoat Selenpulver gegeben, und zwar etwas mehr als der bei der Krackung erwarteten Verbindung Natriumselenid entsprach, dann lagen die Mittelwerte einer Reihe von Versuchen bei 21,95% statt bei 22,2%. Selen scheint keine nachteiligen Folgen für die Kohlefüllung zu haben.

Auch Tellur dürfte für diese Art der Sauerstoffbestimmung nicht ungeeignet sein, sofern man statt Platin, das stark angegriffen wird, ein anderes Material für das Schiffchen finden könnte.

Zusammenfassung.

Die neue Halbmikromethode zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen (auch stickstoff-, halogen- und schwefelhaltigen) Substanzen beruht auf ihrer thermischen Zersetzung im sauerstofffreien Stickstoff-

strom, Überführung des gesamten Sauerstoffs in Kohlenoxyd und dessen Bestimmung nach Oxydation zu Kohlendioxyd.

Die Methode wurde seit Ende 1936 im Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen, an einer großen Zahl von untersuchten Proben mit bestem Erfolg angewendet. Herr Dr. W. Zimmermann, dem ich auch an dieser Stelle für seinen mir bei der Ausarbeitung dieser Methode bereitwillig erteilten Rat, insbesondere für die Zurverfügungstellung seiner Erfahrungen in der Halbmikro- und Mikroelementaranalyse bestens danken möchte, hat die Methodik inzwischen durch automatische Mikroausführung ergänzt und wird in der folgenden Arbeit über diese Apparatur und die damit gemachten guten Erfahrungen berichten.

Mikroanalytische Ausführungsform der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen.

Von

Wilhelm Zimmermann.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen.

[Eingegangen am 1. November 1939.]

Es war wünschenswert, die in vorstehender Arbeit von Max Schütze mitgeteilte direkte Sauerstoffbestimmungsmethode auch in einer mikroanalytischen Form zur Verfügung zu haben; es hatte sich nämlich bald gezeigt, daß die Zersetzung der Substanz durch automatische Verkrackung, auf deren Anwendung wir aus verständlichen Gründen großen Wert legten, in der mikroanalytischen Ausführungsform besonders gut angewendet werden kann.

Wir konnten weiterhin annehmen, daß, nachdem ja schon die Halbmikroform sich vieler Erfahrungen der Mikro-Verbrennungsmethodik bediente, diese Ausführungsform sich schnell und reibungslos in den Rahmen eines mikroanalytischen Laboratoriums einfügen läßt.

Auch die Abmessungen der halbmikroanalytischen Apparatur stimmten mit der Pregls schon so weitgehend überein, daß wir hierbei nur solche Änderungen vorzunehmen brauchten, die durch die Eigenart des zu bestimmenden Elementes bedingt waren.

Automatische Verkrackung.

Die von uns seit einigen Jahren mit großem Erfolg eingeführte, von F. Pregl¹⁾ und in letzter Zeit von H. Reihlen und E. Weinbrenner²⁾

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 38, 1434 (1905); vgl. diese Ztschrft. 45, 353 (1906). — ²⁾ Chem. Fabrik 7, 63 (1934); vgl. diese Ztschrft. 100, 300 (1935) und H. Reihlen, Mikrochemie 23, 285 (1937/38).

vorgeschlagene automatische Fortbewegung des verschiebbaren Brenners konnte zur Sauerstoffbestimmung ohne weiteres angewendet werden. Angeregt durch den zeitweise sehr starken Anfall von Mikro-Verbrennungsanalysen, haben wir eine außerordentlich einfache, billige, abwandlungs- und erweiterungsfähige Methodik des Brennerantriebs eingeführt, die wir auch für Mikro-Sauerstoffbestimmungen übernommen haben (Abb. 15).

Über einer (zur Zeit 10 m) langen, durch einen kleinen Elektromotor (mit Übersetzung) angetriebenen, mehrfach durch Kegelradübertragung abgewinkelten Gelenkwelle sind (zur Zeit 10) einfache Verbrennungsapparaturen ortsfest aufgestellt. In auswechselbare Spindeln der Gelenkwelle, die sich nur über den Bereich des beweglichen Brenners zu erstrecken brauchen, können wahlweise Schlitten mit Gas- oder elektrischem Brenneraufsatz durch einen am Schlitten angebrachten, schwenkbaren,

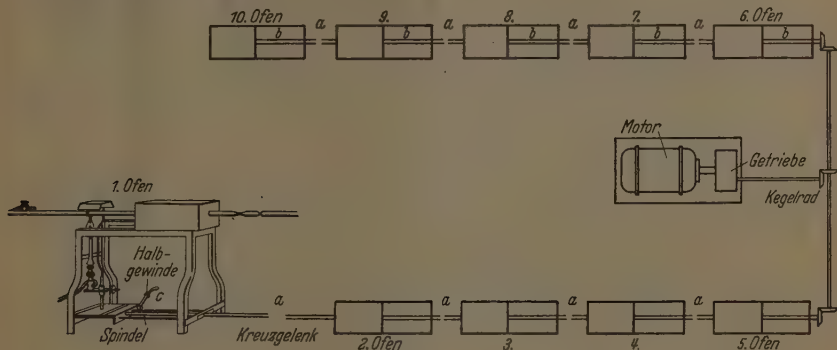


Abb. 15.

mit Halbgewinde versehenen Hebel (c) ein- oder ausgeklinkt werden. Zur Fortbewegung des für die Sauerstoffbestimmung erforderlichen Brennerschlittens wurden solche Spindeln gewählt, die in etwa 25 Min. 18–20 cm Vortrieb aufweisen.

Dieses Ein- und Ausklinken der Brennerschlitten kann selbstverständlich wahlweise erfolgen, sodaß man entweder nur eine oder aber auch beliebig viele der vorhandenen Apparaturen gleichzeitig und, wenn nötig, auch in verschiedenen Phasen der Verbrennung betreiben kann.

Der zur Verkrackung gebrauchte bewegliche Brenner muß im Substanz-Platinschiffchen eine Temperatur von mindestens 950° C hervorrufen können; es ist dabei gleichgültig, ob diese Temperatur mit Hilfe eines gut wirkenden Bunsenbrenners, kleinen Sauerstoff-Gas- usw. Gebläses oder elektrischer Heizwicklung erhalten wird; bei Einhaltung dieser Temperatur kommt man mit einmaligem Durchlauf des Brennerschlittens aus, sodaß ein Nachglühen eingespart wird.

Zur Verhinderung allzu großer Wärmeausstrahlung wird der bewegliche Brenner durch eine Brennerhaube aus Porzellan¹⁾ abgedeckt, weil es sich gezeigt hat, daß metallene Hauben allzu schnell verzundern.

Der auf 1000° C erhitzte, 16 cm lange Kohlekontaktteil des Quarzrohres wird durch ein von B. Wurzschnitt und W. Zimmermann²⁾ angegebenes einfaches elektrisches Blocköfchen erhitzt. Die Arbeitsspannung beträgt dabei nur 42 Volt, wodurch sich einerseits ein Spannungsschutz erübrigt, andererseits aber der Durchmesser des Heizdrahtes so groß gewählt werden kann, daß kleine mechanische Verletzungen des Drahtes (beim Wickeln usw.) noch kein „Durchbrennen“ des Öfchens verursachen.

Der Blindwert.

Bei der halbmikroanalytischen Ausführungsform ist die Berücksichtigung eines sogenannten „Blindwertes“ wegen seiner im Verhältnis zur Einwage sehr geringen Größe nicht notwendig. Dagegen muß bei mikroanalytischer Ausführung ein Blindwert beachtet und durch verschiedene, nachfolgend beschriebene Maßnahmen konstant gehalten werden.

Dieser Blindwert setzt sich aus zwei Größen zusammen:

1. Der von der I. G. Farbenindustrie A. G. Werk Griesheim gelieferte, praktisch sauerstofffreie Stickstoff enthält, wie wir in vielen Versuchen festgestellt haben, noch gewisse kleine Mengen Sauerstoff, die im Durchschnitt bei einer Verbrennung etwa 40 γ Kohlendioxyd ergeben³⁾. Dieser Wert kann natürlich in verschiedenen Druckflaschen verschieden hoch sein. Da aber die Analysendauer und die Blasengeschwindigkeit während der Analyse immer konstant gehalten werden müssen, braucht der Blindwert jeder Druckflasche nur einmal festgestellt zu werden. Wir haben deshalb von einer weiteren Reinigung dieses Stickstoffs nach be-

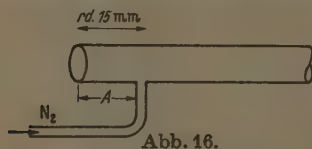


Abb. 16.

kannten Methoden abgesehen, um die Apparatur nicht für unsere Zwecke unnötig zu vergrößern.

2. Durch das Einbringen des mit Substanz gefüllten Platinschiffchens in das Verbrennungsrohr wird auch eine gewisse Menge Luft mit in das Rohr gebracht.

Während es bei der Halbmikromethode ausreichte, das Substanzschiffchen durch einen Stickstoffpuffer (A) von etwa 15 mm Länge bis zur Verkrackungsstelle zu schieben (Abb. 16), um bei wieder verschlossenem Rohr nach 10 Min. langem Spülen mit Stickstoff (4 ccm/Min.) den durch

¹⁾ Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin. — ²⁾ Diese Ztschrft. 114, 324 (1938). — ³⁾ Wir geben der Einfachheit halber die Blindwerte immer als Kohlendioxyd an, weil diese dann bei der Analyse ohne weiteres von dem gefundenen Gesamt-Kohlendioxyd abgezogen werden können.

das Einbringen des Substanzschiffchens mitgerissenen Luftsauerstoff wieder so weit zu entfernen, daß der Analysenwert innerhalb der Fehlergrenzen blieb, genügte dies bei der mikroanalytischen Ausführung nicht mehr.

Wir mußten vielmehr den Stickstoffpuffer (B) auf etwa 70 mm vergrößern (linke Rohrseite bei Abb. 17).

Das Einführen des Substanzschiffchens geschieht jetzt folgendermaßen:

Stellung des Dreiweghahnes: Richtung A—C. Der Verschlußstopfen bei E wird von dem Rohr entfernt. Unter stetem Durchleiten von Stickstoff (in Richtung C → E, da in Richtung Capillarspitze F das Verbrennungsrohr während des Substanzeinfüllens verschlossen ist) wird das Substanzschiffchen langsam durch das Rohr geschoben, bis es seinen

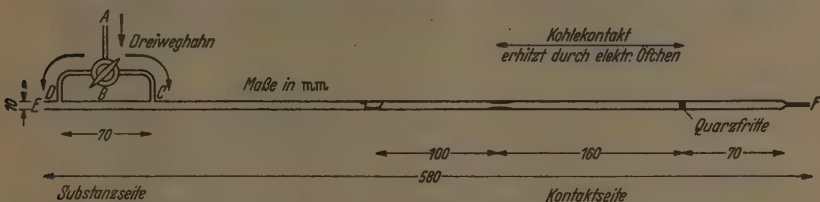


Abb. 17.

Verbrennungsrohr für Mikro-Ausführung.

für die Verkrackung richtigen Platz — 10 cm vom elektrischen Öfchen entfernt — eingenommen hat. Dann wird Öffnung E verschlossen und die Capillarspitze des Rohres (oder die des Jodpentoxydröhrchens) wieder geöffnet. Um noch vorhandene Luft zwischen E und C zu entfernen, wird schließlich der Dreiweghahn auf Richtung A—D gedreht und genau 10 Min. mit Stickstoff (4 ccm/Min.) gespült. Dann wird das vorher gewogene Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen angeschlossen und die Substanz automatisch verkrackt.

Bei der angegebenen Geschwindigkeit des Verkrackungsbrenners verdampft oder verkrackt die eingewogene Substanzmenge so langsam, daß dadurch keine wesentliche Änderung der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes eintritt.

Diese Art der Einführung des Schiffchens ergibt einen zusätzlichen Blindwert von etwa 60 γ CO_2 , sodaß insgesamt bei jeder Analyse etwa 100 γ CO_2 als Blindwert von dem ausgewogenen Kohlendioxyd in Abzug gebracht werden müssen, was bei einer Einwage von 5 mg Substanz etwa 0,7% Sauerstoff entspricht.

Dieser Blindwert von 40 + 60 γ CO_2 ist bei genauer Einhaltung der Verbrennungszeiten und Strömungsgeschwindigkeiten vollkommen

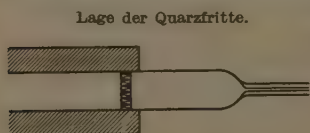
konstant. Er hat sich bisher nur gelegentlich um wenige Gamma beim Wechsel der Stickstoffdruckflaschen verändert.

Selbstverständlich ließe sich die Spüldauer etwa verdoppeln, wodurch die 60 γ Blindwert ganz oder zum Teil in Wegfall kämen; aber ganz abgesehen davon, daß dies eine Verlängerung der Analysendauer bedingen würde, vertragen viele Substanzen (z. B. krystallwasserhaltige) allzu langes Spülen in scharf getrocknetem Stickstoffstrom nicht; sie geben dabei schon während des Spülens bei gewöhnlicher Temperatur z. B. Krystallwasser ab, dessen Sauerstoffgehalt damit der Analyse entgeht.

Das Verbrennungsrohr.

Außer den Veränderungen an der Substanzseite des Verbrennungsrohres, die dem Erhalt eines konstanten Blindwertes gelten, haben wir an der Kontaktseite des Rohres noch eine Veränderung vorgenommen.

Es hat sich nämlich merkwürdigerweise gezeigt, daß die Bremscapillare (Abb. 13 der Arbeit von Schütze, S. 249), die den Preglschen Bremsblock aus Asbest ersetzen soll, sich bei Mikroeinwagen viel schneller



Elektrischer Ofen.

Abb. 18.

verstopft, als dies bei Halbmikroeinwagen der Fall ist. Wir haben deshalb einem Vorschlag von H. Lieb und A. Soltys¹⁾ folgend die Schützesche Bremscapillare durch eine Quarzfritte ersetzt (Abb. 18). Diese Quarzfritte befindet sich noch im elektrischen Ofen. Durch die Verlegung der Quarzfritte in die heiße Zone des

elektrischen Ofens werden von ihr Sublimate ferngehalten, die sonst eine Veränderung der Bremswirkung hervorrufen könnten; aber auch das Füllen der Rohre mit Reduktionskohle wird dadurch vereinfacht, weil die Quarzfritte die vordere Capillare vor dem Hineinfallen von Kohleteilchen schützt. Die sonstige Arbeitsweise lehnt sich eng an die automatische C-H-Bestimmungsmethode an; der Zeitaufwand ist etwa folgender: Automatische Verkrackung der Substanz 30 Min.; Ausspülen der Verkrackungsprodukte 10 Min.; Abwischen, Auskühlen und Wägen des Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchens 15 Min.; die Vorbereitung und Einwage der nächsten Analyse erfolgt während der 30 Min. dauernden automatischen Verkrackung, sodaß für die einzelne Analyse ein durchschnittlicher Zeitaufwand von 55 Min. errechnet werden kann.

Von vielen Tausenden ausgeführter Analysen seien hier die einiger analysenreiner Substanzen angeführt:

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 294 (1936); vgl. diese Ztschrft. 114, 141 (1938).

	Theorie % O	Einwage mg Subst.	Auswage*) mg CO ₂	Gefunden % O
Benzoessäure . .	(26,21)	5,970 4,912	4,330 3,567	26,37 26,40
Salicylsäure . .	(34,77)	5,290 4,930	5,029 4,730	34,56 34,88
Nitranilin . . .	(23,17)	5,037	3,247	23,43
Chloranil	(13,01)	5,138	1,865	13,19
Sulfanilsäure . .	(27,71)	5,206	3,995	27,90

*) Nach Abzug des Blindwertes.

Zusammenfassung.

Die von Schütze in der vorangehenden Arbeit (S. 245—258) beschriebene halbmikroanalytische direkte Sauerstoffbestimmung wird zu einer automatischen mikroanalytischen Methode ausgearbeitet.

Maßanalytische Schwefelsäure-Bestimmung in schwefelsäurehaltiger Kaliumpermanganatlösung.

Von

Hans Becker.

[Eingegangen am 3. November 1939.]

Die Veranlassung für die Ausarbeitung dieser Bestimmungsmethode war der Wunsch, die in der Papier- und Zellstoff-Fabrikation verwendete schwefelsaure 0,02 n-Kaliumpermanganatlösung, die laut Vorschrift 0,16% Schwefelsäure enthalten soll, rasch und sicher auf ihren Schwefelsäuregehalt zu untersuchen.

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Man versetzt 20 ccm 0,02 n-Oxalsäurelösung mit 19 ccm der zu untersuchenden 0,02 n-Permanganatlösung und 50 ccm Wasser und erhitzt zum Sieden, bis eine etwa noch vorhandene Rosafärbung verschwunden ist. Darauf fügt man noch 1 ccm der zu untersuchenden Permanganatlösung hinzu und erhitzt etwa 2—3 Min. zum Sieden, um das Kohlendioxyd zu vertreiben. Eine hierbei noch auftretende schwache Gelbrosafärbung bringt man durch Zusatz von 1—2 Tropfen 0,02 n-Oxalsäurelösung zum Verschwinden¹⁾. Man läßt nun abkühlen und titriert unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit 0,1 n-Natronlauge. Die vorhandene Schwefelsäuremenge errechnet sich aus folgender Gleichung:

¹⁾ Die erwähnten 1—2 Tropfen Oxalsäurelösung spielen bei der Berechnung keine Rolle, da 0,1 ccm 0,02 n-Oxalsäurelösung 0,02 ccm 0,1 n-Natronlauge entsprechen.

$$\frac{\left[(\text{Verbrauchte ccm } 0,1 \text{ n-Lauge}) + (\text{verwendete ccm } 0,02 \text{ n-Permanganatlösung} \times 0,12) \right] \times 0,0049 \times 1000}{20} = g \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{Liter.}$$

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. 240 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 11.50.

Unsere Leser kennen den Verfasser des vorliegenden Buches aus einer Reihe wichtiger interessanter Arbeiten, die er in dieser Zeitschrift veröffentlicht hat. Wie bekannt, hat sich Balarew mit der Theorie von dem Bau der festen Systeme schon seit vielen Jahren eingehend beschäftigt und ist so ein besonderer Kenner dieses Gebietes geworden, der an seinem Teil zu der Entwicklung wesentlich mit beigetragen hat. Es ist deshalb zu begrüßen, daß er seine Anschauungen in der vorliegenden Schrift zusammengefaßt hat, die als Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften erschienen ist. Der Herausgeber dieser Sammlung von Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie, Wolfgang Ostwald, hat der Schrift eine Einführung mit auf den Weg gegeben, die gerade in diesem Falle sehr nützlich erscheint, da das Buch ein Gebiet behandelt, das gar manchem Chemiker etwas fern liegt, weil er sich mit ihm zu beschäftigen kaum Gelegenheit gehabt hat. In dem einleitenden Kapitel werden behandelt Bau und Habitus der festen Systeme, vorläufige Begriffe und Definitionen, Entstehung einer festen Phase, Altern der frisch dargestellten Niederschläge, Adsorption, innere Adsorption. Das zweite Kapitel behandelt die innere Adsorption in Salzkristallsystemen und ihre Begründung. Das dritte Kapitel beschreibt die Klassifikation der Verunreinigung eines festen Salzsystems auf Grund seines dispersen Baues, während das vierte Kapitel allgemeine Regeln zur Darstellung möglichst reiner fester Salzsysteme gibt. Im fünften Kapitel wird die Geschichte der Frage um die Verunreinigung der Salzkristallsysteme geschildert, im sechsten Kapitel werden die Beziehungen der neuen Theorie der Verunreinigung von realen Salzkristallsystemen als Verwachsungskonglomerate zu den anderen Theorien der Verunreinigung aufgezeigt. Das siebente Kapitel ist der Bedeutung der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Salzkristallsysteme für die Wissenschaft und die Praxis gewidmet, das achte Kapitel behandelt den dispersen Bau der anderen Nichtsalzkristallsysteme und deren Verunreinigung, während

im neunten Kapitel gezeigt wird, daß der disperse Bau der Realkrystall-systeme unvermeidlich ist. Sehr zweckmäßig ist es, daß am Schluß jedes Kapitels des allgemeinen Teils eine Zusammenfassung gebracht wird. Im speziellen Teil, in dem die theoretischen Überlegungen des allgemeinen Teiles zur Anwendung gelangen, behandelt das zehnte Kapitel das Bariumsulfat. Das elfte Kapitel bezieht sich auf das Magnesium-ammoniumphosphat und das Magnesiumpyrophosphat, während das zwölfte und letzte Kapitel für die Metallsulfide vorbehalten ist. Eine allgemeine Zusammenfassung bildet den Schluß.

Man darf annehmen, daß das vorliegende Buch viele Chemiker veranlassen wird, sich mit den behandelten Fragen und ihrer Deutung im Sinne der Balarewschen Theorien eingehender zu befassen und daß dadurch die Wissenschaft selbst wesentlich gefördert wird.

F. Twyman, Spectrochemische Analyse im Jahre 1938. 63 Seiten. Herausgegeben von Adam Hilger, Limited, London 1939. Deutsche Ausgabe erhältlich bei der Firma N. Zivy & Co., Basel. Preis schw. Fr. 5.50.

Das vorliegende Buch, das in deutscher Sprache die Neuerscheinungen auf dem Gebiet der Spektralanalyse im Jahre 1938 bringt, ist als eine Ergänzung zu dem Buch „The Practice of Spectrum Analysis“ 6. Ausgabe, 2. Auflage, anzusehen, das eine Übersicht bis zum Ende des Jahres 1932 gebracht hat. Zusammen mit den „Spectrochemical Abstracts“ 1933 bis 1937 führt es in die neuen Erkenntnisse ein, die in den letzten Jahren erworben worden sind. Der Verfasser spricht absichtlich nicht von Spektralanalyse, sondern wählt den Ausdruck Spectrochemische Analyse, um etwaige Unklarheiten dadurch zu beseitigen. Nach einer kurzen Vorbemerkung über Wellenlängen und Wellenzahlen werden im ersten Kapitel die Fortschritte in der spektrochemischen Analyse mit dem Emissionsspektrum während der Jahre 1933 bis 1937 geschildert. Am Schluß des Kapitels findet sich ein Verzeichnis der Bücher und Tabellen, die in dieser Zeit erschienen sind. Das zweite Kapitel, das F. Twyman gemeinsam mit G. F. Lothian und E. S. Dreblow verfaßt hat, ist der quantitativen spektrochemischen Analyse mit dem Mikrophotometer gewidmet, während das dritte Kapitel die Ursachen für Unstimmigkeiten zwischen chemischer und spektrochemischer Analyse behandelt. Im vierten Kapitel werden die Funkenkreise besprochen, im fünften Kapitel ist auf Spezialmethoden verwiesen, die in den Spectrochemical Abstracts behandelt sind. Das Schlußkapitel bringt Grundzüge der Theorie der Atomspektren. Den Beschluß bilden Zeichen und Bezeichnungen, die man in dieser Zusammenstellung gern zur Hand hat. Die vorliegende kleine Schrift bringt eine Fülle von Anregungen für jeden Chemiker, der sich mit der spektrochemischen Analyse befaßt. R. Fresenius.

Qualitative Mikroanalyse. E. Schröer¹⁾ benutzt die leichte Reduzierbarkeit der meisten Schwefelverbindungen durch naszierenden Wasserstoff zur Schwefel-III-Stufe zu einem empfindlichen Mikronachweis für

¹⁾ Mikrochemie 22, 338 (1937).

Schwefel, indem die entstehenden geringen Mengen Schwefelwasserstoff durch ihre Fähigkeit, eine Wasserstoff-Flamme anzufärben, nachgewiesen werden. Die Probe wird analog der Marshschen Arsenprobe unter Verwendung reinsten Zinks und 20%iger Salzsäure durchgeführt, wobei man den mit Schwefelwasserstoff beladenen Wasserstoff aus einer Quarzdüse (zur Vermeidung der störenden Natriumflamme) ausströmen läßt und entzündet. Die Wasserstoffentwicklung muß so lebhaft sein, daß wenigstens eine 2 mm hohe Flamme entsteht, die man auf eine Porzellanschale auftreffen läßt. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff zeigt die Flamme einen blauen Saum. Drückt man die Schale auf die Flamme herab, so entsteht ein blaues Leuchten auf der Schale, bei sehr kleinen Mengen direkt über der Spitze ein blau leuchtender Fleck. Bei großem Schwefelwasserstoffgehalt wird die Reaktion durch Vorwalten des grün-blauen Farbtönen, mit dem reiner Schwefelwasserstoff verbrennt, undeutlich. Durch einige Übung kann die charakteristische Blaufärbung von anderen, etwa durch Kohlenwasserstoffe erzeugten Tönungen unterschieden werden.

Der Nachweis durch Einführung des zu untersuchenden Gases in eine Wasserstoff-Flamme ist weniger empfindlich, wird aber durch Kohlenwasserstoffe nicht gestört. In Gegenwart von Alkohol entsteht aus einigen Schwefelverbindungen Mercaptan in größeren Mengen. In diesen Fällen ist der Flammennachweis zwar weniger deutlich, doch ist der Mercaptangeruch an sich ebenfalls als eindeutiger Nachweis zu werten.

Die Reaktion wird durch Selen, Tellur, Arsen, Antimon (elementare Abscheidung) und durch leicht flüchtige, mit rußender Flamme verbrennende Kohlenwasserstoffe beeinträchtigt.

Versuche mit Schwefelsäure ergaben bei 10 und 5 γ deutliche, bei 2 γ eben noch im Hellen sichtbare Anfärbung der Flamme. 0,4–0,1 γ waren in dunkler Zimmerecke noch nachweisbar. Der Nachweis von Sulfat im Leitungswasser gelang noch mit 0,03 *ccm* entsprechend 0,1 γ SO_3 bei Beobachtung im Dunkeln. Destilliertes Wasser reagierte völlig negativ. 0,1 γ Thiosulfat war im Dunkeln noch nachweisbar. Wenige Körnchen von Bariumsulfat sowie von Schwefelblume und 20 γ Stängenschwefel gaben starke Färbung, Schwefelkohlenstoff war noch bis zu 40 γ erkennbar, während sogar noch $\frac{1}{6}$ γ Thiophen deutlich nachgewiesen werden konnte.

Zur Identifizierung von Schwefel in Gasgemischen bedient sich der Autor eines Wasserstoff-Entwicklungsgefäßes, in dessen Boden eine Glasfritte eingeschmolzen ist, durch die das zu prüfende Gas in die Apparatur eintritt. Eine mit Cadmium-(Kupfer-, Blei-)acetat oder Alkali beschickte Waschflasche speichert den entstandenen Schwefelwasserstoff auf. Mit 2,5 γ Schwefeldioxyd in 250 *ccm* Luft erhielt man starke Trübung der Cadmiumacetat-Lösung, mit 0,1 γ Schwefeldioxyd in 1000 *ccm* Luft noch deutliche Trübung und mit $\frac{1}{6}$ der Vorlage, entsprechend 0,02 γ Schwefeldioxyd, im Dunkeln noch positiven Ausfall der Flammenreaktion. Die im Leuchtgas enthaltenen Schwefelverbindungen erscheinen nach der gleichen Behandlung nicht vollständig als Schwefelwasserstoff, jedoch zeigt sich,

wenn 500 *ccm* Leuchtgas den Reduktor passiert haben, eine deutliche Sulfidfällung. Blindproben mit 1 *l* Luft ergaben minimal positiven Ausfall der Reaktion, was der Verfasser dem Schwefelgehalt der Reagenzien zuschreibt. Der Nachweis des Schwefels in organischen Substanzen, z. B. Sulfocarbanilid und Eiweiß, mit Hilfe dieser Methode zeigt die vielseitige Anwendbarkeit der Reaktion, die weit empfindlicher als die Heparprobe sein dürfte.

F. Halla und F. Ritter¹⁾ bringen einen einfachen Mikronachweis für anorganisch gebundenes Chlor, Brom und Jod mit einer Erfassungsgrenze unter 1 γ , der darauf beruht, daß durch rauchende Salpetersäure die Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren in Freiheit gesetzt werden. Die durch Auffangen in saurer Silbernitratlösung entstandenen Silbersalze können dann gegebenenfalls durch ihr Verhalten gegenüber Ammoniak erkannt werden.

In ein Zersetzungsgefäß nach F. Feigl²⁾ bringt man 2—3 Tropfen rauchender Salpetersäure und 1 Tropfen (0,03 *ccm*) der Probe. Der Glasknopf des eingeschliffenen Aufsatzstückes wird mit angesäuerter Silbernitratlösung benetzt. Beim Erhitzen entweichen die Halogenwasserstoffe bzw. Nitrosylechlorid, die durch das Silbernitrat absorbiert werden. Der gebildete Niederschlag wird durch Abstreifen des Tropfens auf eine schwarze Glasplatte sichtbar gemacht.

Eine überaus empfindliche neue Farbreaktion, die sowohl für Selen in elementarer Form, als auch für Selenide, Selenite und Selenate verwendbar ist, fanden F. Feigl und V. Demant³⁾. Bei Einwirkung von seleniger Säure auf asymmetrisches Diphenylhydrazin entsteht in saurer Lösung durch Oxydationswirkung eine Rotviolettfärbung, die offenbar dem entstandenen Chinonanil-Diphenylhydrazon zuzuschreiben ist und ebenso wie die von Richard Berg und M. Teitelbaum⁴⁾ gefundene Reaktion mit Pyrrol eine Erfassung von 0,05 γ seleniger Säure ermöglicht.

Zur Ausführung der Reaktion bringt man 4 Tropfen einer 1%igen Lösung von asymmetrischem Diphenylhydrazin in Eisessig in die Vertiefung einer Tüpfelplatte, setzt 1 Tropfen 2 *n*-Salzsäure und hierauf 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung zu. Bei Anwesenheit seleniger Säure entsteht sofort eine Rotfärbung, die rasch in Rotviolett übergeht. Bei kleinen Mengen Selen tritt die Farbreaktion erst nach einigen Minuten in Form einer Rosafärbung auf und wird zweckmäßig mit einem Blindversuch verglichen.

Selenate werden im Mikrotiegel mit konz. Salzsäure erhitzt, da die direkte Reaktion zu unempfindlich ist (Erfassungsgrenze 100 γ). Darauf kann nach dem Erkalten die gebildete selenige Säure nachgewiesen werden.

Von selenhaltigen Mineralien wird eine Mikroprobe durch Kochen mit 3—4 Tropfen konz. Salzsäure und 3—4 Tropfen Perhydrol in Lösung

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 365 (1937). — ²⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 139 (1935). — ³⁾ Mikrochim. Acta 1, 322 (1937). — ⁴⁾ Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 23 (1930).

gebracht und der Überschuß an Perhydrol durch Eindampfen zur Trockne zerstört. Um die oxydierenden Substanzen, die durch die vorherige Behandlung nicht zerstört worden sind (Wolframate, Molybdate, EisenIII, KupferII), unschädlich zu machen, werden diese durch Eindampfen mit ein wenig Oxalsäure und einigen Tropfen konz. Salzsäure bis zur feuchten Masse in komplexe Oxalate übergeführt. Nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Salzsäure, 2 Tropfen Wasser und 4 Tropfen Reagenslösung erscheint bei Anwesenheit von Selen die charakteristische Rotfärbung. In Schwefel kann nach obiger Vorschrift (Oxalsäurezusatz ist hier überflüssig) noch 0,001% Selen nachgewiesen werden.

Käufliche Präparate von telluriger Säure und Alkalitellurit gaben infolge ihres Selengehaltes ebenfalls eine Färbung. Wurde durch Erhitzen zur Sinterungstemperatur das Selendioxyd verflüchtigt, so blieb die Reaktion aus. Auch Gemische von Selendioxyd und gereinigtem Tellurdioxyd haben die Verfasser in dieser Weise untersucht und das indifferente Verhalten der tellurigen Säure bestätigt. Edith Kroupa.

Mikrobestimmung von Sulfatlösungen. E. Abrahamczik und F. Blümel¹⁾ berichten über eine maßanalytische Gehaltsbestimmung für sehr verdünnte Sulfatlösungen mit Hilfe der von R. Nietzki und Th. Benckiser²⁾ sowie von F. Henle³⁾ beschriebenen roten Verbindung der Rhodizonsäure mit Barium. Das Prinzip der Bestimmung besteht darin, daß zu einer Bariumchloridlösung bestimmten Gehaltes, der etwas Natriumrhodizonat zugesetzt worden ist und die daher durch suspendiertes Bariumrhodizonat rot erscheint, die zu bestimmende Sulfatlösung zugetropft wird. Das Bariumrhodizonat setzt sich mit dem Sulfat um und das Verschwinden der roten Farbe zeigt den Endpunkt der Titration an.

In einer Serie von Vorversuchen mit p_H -Werten von 0—8, die durch verdünnte Salzsäure bzw. Phosphatpuffer eingestellt waren, wurde als günstigste Wasserstoff-Ionen-Konzentration 10^{-3} festgestellt, da hierbei ein genügend scharfer Umschlag von Rot in Farblos erfolgt. Bei einem p_H -Wert kleiner als 2 ist die Rhodizonsäure nicht beständig, bei einem p_H -Wert größer als 4 ist der Umschlag zu undeutlich. Anfänglich ergaben sich dadurch, daß das suspendierte Bariumrhodizonat durch Bariumsulfat eingehüllt wurde, das während der Titration entstand und so der Umsetzung nicht mehr zugänglich war, zu niedrige Sulfatwerte. Durch Zugabe von nur 2—3 Tropfen einer 0,5%igen Natriumrhodizonatlösung, die also nicht ausreichen, das vorhandene Barium quantitativ als Rhodizonat zu fällen, und durch Zusatz von Methylalkohol in großem Überschuß wurde erreicht, daß das fein verteilte Bariumsulfat nicht okkludiert wurde.

Die günstigste Wasserstoff-Ionen-Konzentration (p_H -Wert 3) wurde bei der endgültigen Bestimmung durch eine mit tertiärem Natriumcitrat gepufferte Salzsäure (7 g Citrat + 460 ccm 0,1 n-Salzsäure, verdünnt auf 500 ccm), die mit Bromphenolblau kontrolliert wurde, eingestellt.

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 354 (1937). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1833, 1839 (1885). — ³⁾ Ann. der Chem. 350, 330 (1906).

Der Indikator wurde aus einem von R. Strebinger zur Verfügung gestellten Präparat von Natriumrhodizonat hergestellt, und es wird ausdrücklich betont, daß ein anderes vorhandenes Präparat bei der Titration völlig versagte. Die Indikatorlösung muß immer durch Verreiben von 5 mg Natriumrhodizonat mit 1 ccm Wasser frisch bereitet werden und reicht für 6—8 Titrationsen.

Durch genaues Einwägen wurde eine 0,1 n-Bariumchloridlösung hergestellt, von der jeweils 10 ccm mit 25 ccm des Citrat-Salzsäurepuffers versetzt und auf 100 ccm verdünnt wurden.

Zur Ausarbeitung der Methode wurde eine 0,01 n-Ammoniumsulfatlösung verwendet, die aus einer gravimetrisch kontrollierten 0,1 n-Lösung durch Verdünnen hergestellt wurde. Immer muß die Sulfatlösung zur gepufferten Bariumchloridlösung, die den Indikator enthält, zugetropft werden, da beim umgekehrten Verfahren die durch den Puffer in Freiheit gesetzte Rhodizonsäure zersetzt wird. Beim Fällen einer Sulfatlösung mit überschüssigem Bariumchlorid und dessen Zurücktitrieren ergeben sich unvermeidlich größere Fehler, sodaß folgender Vorgang als der günstigste empfohlen wird:

Die gepufferte 0,01 n-Bariumchloridlösung wird aus einer Pipette oder einer Mikrobürette in das Titrationskölbchen abgemessen (etwa 3 ccm), dazu kommen 10 ccm Methylalkohol und 2—3 Tropfen des frisch bereiteten Indikators. Die Lösung nimmt infolge des feinst verteilten Bariumrhodizonats eine purpurrote Färbung an. Nun wird die Sulfatlösung aus einer Mikrobürette anfangs halbkubikzentimeterweise zugesetzt. Sobald der Farbton sich aufzuhellen beginnt, wird die Sulfatlösung langsamer zugegeben, wobei sich die Lösung nach Orangerot hin verfärbt und schließlich mit deutlichem Farbumschlag eine ganz blaß bläuliche Tönung annimmt. Bei einiger Übung läßt sich eine Vergleichslösung entbehren, zumal diese nicht länger als eine Viertelstunde haltbar ist. Nur in den seltensten Fällen übersteigt der Fehler 1%.

Zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen wurden diese nach dem Prinzip Pregl-Dennstedt¹⁾ im Perlenrohr nach der Ausführungsvorschrift von A. Friedrich²⁾ zersetzt. Die vereinigten Spülwässer wurden mit einem geringen Überschuß an Ammoniak auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und nach Aufnehmen mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt (10 ccm). Die Titration wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Mit einer Einwage von 3—10 mg können 2—3 Titrationsen ausgeführt werden. Die Beleganalysen ergaben einen maximalen Fehler von 0,23 % Schwefel. Die Methode ist der maßanalytischen Bestimmung von A. Friedrich²⁾ überlegen, da sie durch Jod-Ionen nicht gestört wird.

Schwach saure Sulfatlösungen und freie Schwefelsäure werden in der gleichen Weise bestimmt wie die Sulfatlösungen, da die vorhandene Citratmenge genügt, um die freie Säure abzupuffern.

¹⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. (1930).

— ²⁾ Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (1933).

Störende Kationen wurden durch ein mit einem basenaustauschenden Stoff der I. G. Farbenindustrie A.G. beschicktes Filter entfernt, das unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die Anionen nicht absorbiert. Zweckmäßig erwies sich dafür ein stabförmiger Mikro-Absorptionsapparat nach A. Friedrich¹⁾, der durch seinen symmetrischen Bau ein rasches Regenerieren des Basenaustauschers durch Auswaschen mit Natriumchloridlösung in entgegengesetzter Strömungsrichtung ermöglicht.

Edith Kroupa.

Über die mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen berichten P. Krumholz und F. Hönel²⁾. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Tetraphenylcarbazon keine Schwermetallsalze zu liefern vermag und daß zumindest eine $\text{NH-NH-C}_6\text{H}_5$ -Gruppierung zu deren Bildung notwendig ist, untersuchten sie, wie weit die mikroanalytisch verwertbare Salzbildung durch Einführung von Substituenten in die Phenylgruppe beeinflusst werden kann.

Zu diesem Zweck wurden außer dem bekannten Diphenyl- und β -Dinaphthylcarbazon das α -Dinaphthylcarbazon und die drei isomeren Di-(nitrophenyl)-carbazine hergestellt und durch Oxydation die zugehörigen Carbazone gewonnen.

Bei der Reaktion dieser Verbindungen mit QuecksilberII, KupferII, EisenIII, Cadmium und Molybdat ergab sich eine höhere Empfindlichkeit der Farbreaktion, wenn die Carbazone angewendet wurden, woraus geschlossen wird, daß in diesen Fällen Salze bzw. Komplexverbindungen der Carbazone Träger der analytisch wichtigen Farbreaktion sind. Gerade entgegengesetzt verhielten sich die Chromate, die demnach nur mit den Carbaziden zu reagieren scheinen, sodaß in diesem Fall auch die Reaktion mit Carbazonen nur auf deren Carbazidgehalt zurückzuführen sein dürfte.

Die Empfindlichkeitsprüfungen wurden als Tüpfelreaktionen auf einer Tüpfelplatte bzw. auf mit den Reagenzien getränkten und getrockneten Papieren ausgeführt. Die Carbazine wurden als 0,2%ige acetonische Lösung, die Carbazone als 0,2%ige methyllkoholische, schwach schwefelsaure Lösung angewendet.

Beim Quecksilber konnte die Erfassungsgrenze in neutraler Lösung durch Verwendung von Di- β -naphthylcarbazon auf 0,015 γ festgelegt werden, was einer Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber Diphenylcarbazon auf das Drei- bis Vierfache entspricht. In 0,05 n-salpetersaurer Lösung ergab sich nur eine geringfügige Empfindlichkeitserhöhung. Die Reaktion wurde mit einem quecksilberfreien Blindversuch verglichen.

Für Kupfer wurde mit einer Erfassungsgrenze von 0,0015 γ (Di-p-nitrophenylcarbazon) in neutraler Lösung die Empfindlichkeit gegenüber Diphenylcarbazon auf etwa das Dreifache gesteigert. Eisen reagierte auf Di- β -naphthylcarbazon (0,02 γ) am deutlichsten. In 0,05 n-salzsaurer Lösung zeigte sich für beide Metalle mit Ausnahme des Di-m-nitrophenylcarbazon ein wesentliches Absinken der Empfindlichkeit gegenüber dem neutralen Medium, weshalb das genannte Carbazon als Kupferreagens am

¹⁾ Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (1933). —

²⁾ Mikrochim. Acta 2, 177 (1937).

geeignetsten erscheint. Bei der Kupfer- und Eisenreaktion wird hervorgehoben, daß diese nicht spezifisch sind, wegen ihrer hohen Empfindlichkeit jedoch einen wertvollen Behelf für Reinheitsprüfungen darstellen. Es wird weiter darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Reagenspapieren hierbei durch die bekannte Capillarwirkung des Papiers eine Erhöhung der Empfindlichkeit um 1–2 Zehnerpotenzen gegenüber der Tüpfelplatte ermöglicht. Zur Ausführung der notwendigen Blindversuche darf nur reinstes destilliertes Wasser verwendet werden. Es wird empfohlen, den Tüpfelfleck nachträglich mit 0,1 n-Essigsäure zu benetzen, da Alkali ähnlich wie Eisen und Kupfer reagiert.

Die Cadmiumversuche wurden unter Zusatz von 2 n-Natronlauge und in bicarbonat-alkalischer Lösung ausgeführt, wobei sich eine Erfassungsgrenze von 0,2 γ unter Verwendung von Di- β -naphthylcarbazon ergab (in Lauge). Der Nachweis von Cadmium neben Kupfer gelang in alkalischer Lösung unter Zusatz von Kaliumcyanid und Formaldehyd und ermöglicht im Vergleich mit einem Blindversuch mit reiner Kupferlösung das Erkennen von 0,1 γ Cadmium neben der 5000fachen Menge Kupfer. Hohe Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumsalzen behindern die Reaktion, doch ist der Nachweis in n-ammoniakalischer Lösung und einer Lösung, die an Ammoniumchlorid 0,5 n ist, nicht merklich gestört.

Der Nachweis der Molybdänsäure erbrachte in 0,1 n-Salpetersäure ebenfalls mit drei der substituierten Carbazone weit bessere Resultate. Eine auffallend geringe Empfindlichkeit zeigte das o-Nitroderivat, was möglicherweise durch eine Art sterischer Hinderung zustandekommt.

Die Versuche an Chromat wurden lediglich mit Carbaziden durchgeführt. Hierbei ergab sich in 0,5 n-schwefelsaurer Lösung bei Diphenylcarbazid mit 0,02 γ das Optimum an Empfindlichkeit, das durch keines der substituierten Carbazide erreicht wird.

Die Verfasser bringen eine genaue Beschreibung der Herstellung der verwendeten Carbazide und Carbazone und eine übersichtliche Darstellung der Versuchsergebnisse mit den verschiedenen Reagenzien in Tabellenform. Die Farbe der betreffenden Reaktionsprodukte wird ebenfalls angegeben.

Edith Kroupa.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Schnellenbach.

Literatur. E. Merck, Organische Metallreagenzien. 53 Seiten. Verlag von E. Merck, Darmstadt 1938.

In den letzten Jahrzehnten werden häufig organische Verbindungen als Reagenzien in der anorganischen Analyse, namentlich bei dem Nachweis und der Bestimmung von Metallen verwendet. Eines der ersten derartigen Reagenzien war das heute unentbehrliche Dimethylglyoxim, das L. Tschugajew zum Nachweis des Nickels empfohlen hat und das dann O. Brunck zur quantitativen Bestimmung des Nickels herangezogen hat. Es ist nun sehr zu begrüßen, daß die Firma Merck in dem vorliegenden

Büchlein eine Zusammenstellung der organischen Metallreagenzien gibt die von ihr in den Handel gebracht werden. Bei jedem einzelnen Metal werden in der vorliegenden Schrift die notwendigen Angaben über die einzelnen Reagenzien und ihre Wirkung und Empfindlichkeit gemacht und, was besonders wertvoll ist, die wichtigen Literaturstellen mitgeteilt. Daß dabei auf die bekannten Bücher von F. Feigl¹⁾ „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“ und W. Prodinger²⁾ „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse“ immer wieder hingewiesen wird, ist sehr zweckmäßig. Ein alphabetisches Verzeichnis der organischen Präparate, die als Reagenzien dienen, bildet den Schluß des Büchleins. Bei jedem Reagens werden dann die Metalle angeführt, zu deren Nachweis und Bestimmung das betreffende Präparat benutzt werden kann. Das Heft kann von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogen werden.

E. Merck, Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferrokomplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis. 3. Auflage. 51 Seiten. Verlag von E. Merck, Darmstadt 1938.

Das vorliegende Heftchen bringt eine Zusammenstellung von Methoden aus einem Gebiet der Maßanalyse, das erst in der neuesten Zeit entwickelt worden ist. Mit dem Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplex [Ferroin³⁾] als Reduktions-Oxydationsindikator und mit Cerisulfatlösung als oxydimetrischer Maßflüssigkeit lassen sich manche Aufgaben bequem lösen, die bisher nur schwierig oder umständlich gelöst werden konnten. Die Arbeitsvorschriften, die das Heftchen bringt, sind zumeist den Originalarbeiten aus den wichtigsten Fachzeitschriften entnommen. Überall da, wo über die betreffende Arbeit in unserer Zeitschrift berichtet worden ist, findet sich auch das entsprechende Zitat. Die Schrift soll dazu anregen, die angegebenen Verfahren zu erproben und sich mit der neuen Methodik vertraut zu machen; sie kann von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogen werden.

R. Fresenius.

Über Einzelbestimmungen der Legierungselemente in Rotguß- und Bronzematerialien veröffentlicht K. Brückner⁴⁾ eine zweite Mitteilung⁵⁾, die sich mit der Schnellbestimmung von Kupfer und Blei befaßt. Daß beim Lösen von Bronze in Salpetersäure der abfiltrierte Rückstand von Metazinnsäure und Antimonsäure noch Kupfer in beträchtlicher Menge einschließt, ist bekannt und wird von K. Brückner durch Analyse empirischer Rotgußlegierungen mit wechselndem Zinn- und Antimon-gehalt bestätigt. Die Adsorption von Kupfer erhöht sich, wie aus den Zahlenergebnissen zu erkennen ist, nicht nur mit zunehmendem Zinn-gehalt, sondern auch mit steigender Einwage. Eine Verbesserung der Kupferwerte wurde durch Anwendung der in der Technik gebräuchlichen Arbeitsweise erzielt, die statt der Filtration der Zinn- und Antimonsäure diese nach Auffüllen im Meßkolben über Nacht absitzen läßt und einen aliquoten Teil der klaren überstehenden Lösung zur Elektrolyse verwendet.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 85, 154 (1931); 101, 117 (1935); 113, 284 (1938).

— ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 110, 205 (1937); 117, 68 (1939). — ³⁾ Diese Ztschrft. 95, 306, Anm. 2 (1933). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 62, 32 (1938). — ⁵⁾ I. Mitteilung vgl. diese Ztschrft. 116, 253 (1939).

Außer der längeren Analysendauer tritt hier der Nachteil hervor, daß nur bei kleinen Einwägen von 1 g der Kupferverlust in erträglichen Grenzen bleibt. Bei höheren Einwägen, wie sie bei dieser Technik nötig sind, gehen jedoch größere Kupfermengen, die von den Metasäuren adsorbiert werden, selbst bei niederen Zinngehalten verloren.

Die Reinigung der Metazinnsäuren zur restlosen Erfassung des Kupfers beschreibt der Verfasser in zwei bekannten Ausführungsarten, doch sind diese, wie auch ihre vielen Modifikationen, für ein Schnellverfahren viel zu umständlich. Daher gründet der Verfasser sein Schnellverfahren auf die direkte Elektrolyse des Kupfers und auch des Bleis in der durch Lösen in Salpetersäure erhaltenen, durch Metazinn- und Antimonsäure getrübbten Flüssigkeit, bevor sich der Niederschlag abgesetzt hat. Die so erhaltenen Kupfer- und Bleiwerte erwiesen sich bei allen Versuchen, selbst bei Zinngehalten bis zu 20% und Antimongehalten bis zu 2% als brauchbar. Dabei scheidet sich weder Zinn noch Antimon mit dem Kupfer oder Bleidioxid in merklichen Mengen ab. Bedingung für die Brauchbarkeit der Kupfer- und Bleiwerte ist die Einhaltung der nachstehenden *Vorschrift*, die eine stets gleiche Säurekonzentration garantiert:

1 g Einwäge wird in Salpetersäure (D 1,4) direkt im Elektrolysiergefäß gelöst, die Lösung nach Vertreiben der Stickoxyde in üblicher Weise mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak bis zum Auftreten der tiefblauen Farbe des Kupferkomplexes neutralisiert und mit Salpetersäure eben wieder angesäuert. Hierauf versetzt man die Lösung mit 15 ccm Salpetersäure und elektrolysiert Kupfer und Blei bei einer Stromstärke von 4 bis 6 Amp. und bei einer Temperatur von etwa 40°. (Es fehlen Angaben über das Flüssigkeitsvolumen und die Konzentration der zum Ansäuern benutzten Salpetersäure. H. Schn.)

Der Verfasser untersucht dann den Verlauf der Elektrolyse bei anormal hohen Antimongehalten und kommt zu der Überzeugung, daß erst bei Antimongaben von 10% Überwerte beim Kupfer wie auch beim Blei auftreten, da sich bei hohen Antimonkonzentrationen das Antimon sowohl kathodisch als auch anodisch abscheidet. Die Kupferabscheidung ist in diesem Fall dunkel angelaufen. Die Überwerte lassen sich jedoch durch Lösen der verunreinigten Abscheidungen und wiederholtes Elektrolysieren leicht beheben.

Das neue Verfahren ist nach den Ergebnissen des Verfassers bei Verwendung guter Durchschnittsproben, die im allgemeinen bei Spänen vorliegen, einfach und sehr genau. Die Bestimmung von Kupfer und Blei läßt sich bei einmaliger Elektrolyse in 45 Min., bei zweimaliger Elektrolyse in 1½ bis 2 Stdn. ausführen. Für die Schnellelektrolyse bei Reihenbestimmungen ist im Original eine Elektrolysenapparatur beschrieben und durch Zeichnung erläutert. H. Schnellenbach.

Colorimetrische Bestimmung des Eisens. Mit den Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie beschäftigen sich A. Thiel und E. van Hengel¹⁾ in einer Mitteilungsreihe, deren XVI. Mit-

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 70, 2491 (1937).

teilung¹⁾ die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens umfaßt. Als erstes wird die Sulfosalicylsäure-Methode, die von A. Thiel und O. Peter²⁾ ausgearbeitet worden ist, kritisch behandelt. Entgegen den Feststellungen von F. Alten, H. Weiland und E. Hille³⁾, daß auch Ferrosalz in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure eine Rotfärbung gebe, die zwar bedeutend geringer als die Ferrisalzfärbung sei, jedoch die Einführung einer Korrektur bei der Auswertung der Ferrisalzfärbung in Gegenwart von Ferrosalzen benötige, betonen A. Thiel und E. van Hengel ausdrücklich, daß nach ihren Beobachtungen Ferrosalz mit Sulfosalicylsäure keinerlei Rotfärbung erzeugt, die zu einer Korrektur der Ferrisalzfärbung Veranlassung gäbe. Sie nehmen an, daß die früher beobachtete schwache Rotfärbung des Ferrosalzes durch unvollständige Reduktion des aus Ferrisalz mit Magnesiumspänen hergestellten Ferrosalzes verursacht worden ist. Wurde nämlich die Reduktion der Ferrisalzlösung mit dem zuverlässigen, in homogener Lösung wirkenden und im Überschuß zugefügten Hydrosulfit vorgenommen, so entstand in der so erzielten reinen Ferrosalzlösung mit Sulfosalicylsäure keine Spur von Rotfärbung. Erst nach einiger Zeit zeigte die Lösung in dem Maß, in dem das überschüssige Hydrosulfit und weiterhin das Ferrosalz durch den Luftsauerstoff oxydiert wurden, eine zeitlich zunehmende Rotfärbung, die sich durch Zusatz von Hydrosulfit stets beseitigen ließ.

In der speziellen Ausführung der Methode begrüßen die Verfasser die von Alten, Weiland und Hille gegebene Anregung, eine Empfindlichkeit des colorimetrischen Verfahrens mit Sulfosalicylsäure gegen organische Oxysäuren sowohl bei der Ausführung in saurer Lösung zur Bestimmung des Ferri-Ions (rote Färbung), als auch in alkalischer Lösung zur Bestimmung des Gesamteisens (gelbe Färbung) durch vorherigen Zusatz von Citronensäure (Citrat) von vornherein auszuschalten. Sie übernehmen ebenfalls die Maßnahme einer ausreichenden Pufferung und empfehlen die streng monochromatische Beleuchtung mit der Quecksilberlinie $\lambda = 436 m\mu$ (Quecksilberlichtfilter Q F 436) bei der Gesamteisenbestimmung in alkalischer Lösung. Für die Durchführung des Verfahrens der „abgestimmten Schichthöhen“ sind im Original ausführliche Anweisungen gegeben. Die Empfindlichkeit der Methode, d. h. die kleinste FeIII-Konzentration, die man noch mit $\pm 1\%$ Genauigkeit messen kann, ist $0,04 \text{ mg}/100 \text{ ccm}$. Die kleinste überhaupt noch sicher erkennbare Menge von Ferri-Eisen (ohne Rücksicht auf die Meßgenauigkeit) beträgt rund 3γ . Bei der Gesamteisenbestimmung in alkalischer Lösung mit dem Quecksilberlichtfilter ist die Empfindlichkeit noch höher. Man kann hier noch 10γ Gesamteisen exakt bestimmen und etwa 1γ mit Sicherheit nachweisen. Auf Grund der mitgeteilten Erfahrungen hat die Sulfosalicylsäure-Methode ihre ursprüngliche Einfachheit und Bequemlichkeit wieder erlangt und die wesentlich unbequemere Rhodanmethode (Ausschüttelverfahren) in den Schatten gestellt.

¹⁾ XV. Mitteilung: A. Thiel, Marburger Sitzungsber. 71, 87 (1937). —

²⁾ Diese Ztschrft. 103, 161 (1935). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 215, 81 (1933); vgl. diese Ztschrft. 105, 448 (1936).

Die Verfasser werten noch zwei weitere Verfahren der Eisenbestimmung aus: 1. Die FeIII-Bestimmung mit 7-Jod-8-oxychinolin-sulfonsäure von J. H. Yoe¹). Von Vorteil ist hier die charakteristische tiefgrüne Farbe der mit dem Natriumsalz der „Jodoxinsulfosäure“ versetzten Ferrisalzlösung, da grüne Färbungen verhältnismäßig selten vorkommen. Die Lösung soll nur schwach sauer, d. h. gegen Methylorange eben deutlich sauer reagieren (Säurestufe 3—4), was man durch Abstumpfen stärker saurer Lösung mit Ammoniak erreicht. Kupfer wirkt durch Bildung eines weißen Niederschlages störend, organische Anionen beeinflussen die Farbstärke, können jedoch wie bei der Sulfosalicylsäuremethode durch „Normierung“ beseitigt werden. Verwendet werden 6 ccm einer 2%igen Lösung des Reagenses für eine Untersuchungslösung, die nicht mehr als 4 mg Ferri-Eisen enthalten soll. Es wird auf 100 ccm aufgefüllt und die Färbung, die sich sofort in voller Stärke ausbildet und lange Zeit beständig ist, gemessen. Die Empfindlichkeit der exakten Bestimmung beträgt 10 γ in 100 ccm und die des Nachweises rund 1 γ . Der Farbkomplex gehorcht vollkommen dem Beerschen Gesetz.

2. Das gleichzeitig einfachste und empfindlichste aller optischen Eisenbestimmungsverfahren ist aber die Ferrobestimmung mit α , α' -Dipyridyl²), die allen anderen Verfahren überlegen ist, jedoch wegen des sehr hohen Preises des α , α' -Dipyridyls — jede Bestimmung kostet zur Zeit nicht weniger als 0,40 RM. — noch nicht allgemein verwendbar ist.

Nur Ferrosalze geben mit dem Reagens, das in nahezu neutraler Lösung zur Wirkung gebracht werden soll, eine intensive Rotfärbung, die viele Stunden lang unverändert bleibt. Fremde Kationen (außer Mangan) stören nicht, erfordern aber einen entsprechenden Überschuß des Reagenses. Zinksalze verursachen eine Trübung oder geben einen farblosen Niederschlag. Organische Oxysäuren, die bei den anderen Methoden farbabschwächend wirken, sind ohne Einfluß auf die Farbstärke. Jodide in größerer Konzentration, Rhodanide und einige seltener vorkommende Anionen geben Fällungen oder störende Farberscheinungen.

Die abgemessene Versuchslösung, die nicht mehr als 1—2 mg Eisen als Ferro- oder zugleich auch als Ferrisalz enthalten soll, wird zunächst auf Neutralität gegen Lackmuspapier gebracht, mit 5 ccm einer 0,5%igen wäßrigen Dipyridyllösung versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Eine entstandene Rotfärbung wird unter Verwendung des Filters SF 5 (509 $m\mu$) ausgewertet. Da man reichlich die 150fache Schichtdicke verwenden kann, geht die Empfindlichkeit der Meßmethode mit Hilfe der „abgestimmten Schichthöhen“ bis zu etwa 6 γ in 100 ccm, die Nachweisesempfindlichkeit bis zu 0,6 γ in 100 ccm. Sie erreicht also fast die Empfindlichkeit der Rhodanmethode, ist aber wegen ihrer methodischen Vorzüge bedeutend wertvoller als jene.

Das zugleich noch vorhandene Ferri-Eisen (und damit das Gesamteisen) findet man, indem man mit Hilfe einer Messerspitze reinsten

¹) Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 4139 (1932); vgl. diese Ztschrft. 97, 49 (1934). — ²) R. Hill, Proc. Roy. Soc. London (B) 107, 205 (1933); vgl. diese Ztschrft. 98, 383 (1934).

Natriumhydrosulfits (auf klare Lösung achten!) direkt im Colorimeterbecher reduziert und die Messung wiederholt. Die Auswertung dieser Messung liefert das Gesamteisen, die Differenz gegen die Ferromessung das Ferri-Eisen. In der Komplexbindung mit Dipyridyl ist das Ferro-Eisen gegen nachträgliche Oxydation geschützt, so daß man mit Hilfe der Dipyridylmethode den augenblicklichen Ferrogehalt einer Lösung fixieren kann, ohne während der Aufbewahrungszeit den Luftsauerstoff absperrern zu müssen.

H. Schnellenbach.

Blei. Für eine beschleunigte Bleibestimmung in Blei-Zink-Erzen, Konzentraten und deren Verarbeitungsprodukten werden von J. J. Lurje und L. B. Ginsburg¹⁾ verschiedene Methoden für die Abscheidung des Bleis als Bleichromat beschrieben, die eine schnellere Analyse als bisher gestatten. Bei großen Bleigehalten wird die Abscheidung in salpetersaurer Lösung empfohlen, die unabhängig von anderen Beimengungen durchgeführt werden kann. Am schnellsten erfolgt die Bestimmung sowohl großer als auch kleiner Bleimengen durch Fällung in essigsaurer Lösung.

In einer Arbeit über Bleierzprüfungen kommt J. E. Clennell²⁾ zu der Ansicht, daß bei der Titration einer reinen Bleilösung mit Molybdat unter Verwendung von Tannin als Tüpfelindikator eine vorherige Überführung in Sulfat nicht erforderlich ist. Bei der Analyse von Blei in Legierungen oder in Erzen ist es nach seiner Meinung nicht notwendig, mit Schwefelsäure abzuräumen. Es genügt ein Aufkochen mit Schwefelsäure. Nach dem Verdünnen und Absitzenlassen des Bleisulfatniederschlags wird dekantiert, das Sulfat in Ammoniumacetat gelöst und titriert.

J. Hanuš und V. Hovorka³⁾ versuchen eine Bleibestimmung nach der Sulfitmethode. Sie ziehen dabei die Verwendung einer Lösung von Natriumpyrosulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) vor, die stabiler ist als die Lösungen von Natriumsulfid (Na_2SO_3) oder Natriumbisulfid (NaHSO_3). Sie untersuchen die Löslichkeit des Bleisulfits in den verschiedenen Medien und kommen zu folgenden Resultaten: Es lösen sich von Bleisulfid in 100 ccm siedendem Wasser etwa 0,0002 g, in 500 ccm etwa 0,0009 g, in 1000 ccm etwa 23 mg. Da es in Säuren ziemlich löslich ist, wird empfohlen, die Lösung nach der Abscheidung ammoniakalisch zu machen. Größere Mengen Ammoniumacetat (z. B. 15 g auf 0,1 g Blei) führen zur Lösung, wobei jedoch die relative Löslichkeit mit der Menge des Niederschlags abnimmt. Eine quantitative Abscheidung des Bleisulfits in Gegenwart von Ammoniumacetat soll nur möglich sein, wenn nach der Fällung ammoniakalisch gemacht wird. In stark ammoniakalischer Lösung ist es bei geringer Niederschlagsmenge etwas löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Überschuß des angewendeten Fällungsmittels ab.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 282 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 3366 (1938). — ²⁾ Min. Mag. 57, 28 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 3085 (1938). — ³⁾ Chem. Listy 31, 489 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 2594 (1938).

So wird die Bleisulfitmethode zur Kompensationsmethode, da die geringe Löslichkeit des Niederschlags durch Mitreißen von Elektrolyten, besonders bei Anwesenheit von Acetaten und Tartraten, ausgeglichen wird. Wegen der Reduktionsfähigkeit der geringen Acetatmengen im Niederschlag ist es besser, das Trocknen des Niederschlags bei 85—90° auszuführen, da eine Reduktion zu Bleisulfid zu befürchten ist. In Anwesenheit von Chlorid, Nitrat, Sulfit und Tartrat gefällte Niederschläge können dagegen unbedenklich bei 115° getrocknet werden. Die Sulfitmethode ist nach Ansicht des Verfassers zur Bleibestimmung in weiten Grenzen (etwa 0,0009—0,75 g Blei) geeignet und soll durchweg höhere Werte liefern als die Chromatmethode. Im Original werden für die verschiedenen Ausführungsformen die mittleren Fehler bestimmt.

H. Schnellenbach.

Bei einer Schnellmethode zur Bestimmung von Borsäure, Zink und Eisen im Zinkelektrolyten trennt W. F. Chotzialowa¹⁾ Zink, Aluminium und Eisen von der Borsäure durch Fällung mit Natriumcarbonat. Das Filtrat wird mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange als Indikator neutralisiert. Dann wird Invertzucker zugesetzt und die Borsäure mit 0,1 n-Lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Niederschlag mit Natriumcarbonat wird in Schwefelsäure (1:10) gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Zink mit Ferrocyankalium titriert.

H. Schnellenbach.

Zink. Für eine Zinkbestimmung in Messinglegierungen durch Fällung mit Oxalsäure gibt K. Zablinsky²⁾ eine *Analysenvorschrift*: 0,3 g Messing werden auf dem Wasserbad in Salpetersäure gelöst, etwas verdünnt und die etwa ausgeschiedene Metazinnssäure abfiltriert. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand gelöst, die Lösung neutralisiert und in einer Platinschale mit 2 Volt elektrolysiert. Nach 18 Stdn. ist die Kupferabscheidung quantitativ. Elektrolyt und Waschwasser werden mit Natronlauge neutralisiert (Methylorange), mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und auf 40 ccm eingeeengt. Nach Zusatz von 0,5 g Oxalsäure, gelöst in 10 ccm Wasser, erhitzt man zum Sieden und läßt etwa 18 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Der Niederschlag wird in einem Allihnschen Rohr gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet und geglüht (Umrechnungsfaktor für Zink: 0,8034).

H. Schnellenbach.

Antimon. Mit Hilfe des komplexen Kalium-Antimonjodids bestimmt L. Fauchon³⁾ das Antimon auf colorimetrischem und maßanalytischem Weg. Versetzt man eine 0,01 n-Antimonlösung mit einem Gemisch von 10%iger Schwefelsäure und 10%iger Kaliumjodidlösung, so erscheint eine je nach Antimongehalt zunehmende Goldgelbfärbung, die colorimetrisch zu verwerten ist, wenn die Auswertung

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 1020 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1169 (1938). — ²⁾ Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. 87, 704 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1838 (1938). — ³⁾ Journ. Pharm. Chim. (8) 25, 537 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1836 (1938).

spätestens nach $\frac{1}{2}$ Stde. vorgenommen wird. Die Färbung tritt noch bei 0,005 mg Antimon auf, Arsen stört nicht. Eine maßanalytische Bestimmung erreicht der Verfasser durch Versetzen einer schwefelsauren Kaliumjodidlösung mit einer Antimonlösung. Bei tropfenweisem Zusatz erscheint zunächst die goldgelbe Farbe des Komplexsalzes. Fügt man dann unter Schütteln langsam alle 4—5 Sek. einen weiteren Tropfen hinzu, so erscheint mit dem ersten überschüssigen Tropfen eine Trübung, die sich rasch in AntimonIII-jodid umwandelt. Auch hier stört Arsen nicht.

H. Schnellenbach.

Störungen bei der Ermittlung von Cadmium mittels innerer Elektrolyse durch Wiederauflösung bereits gefällten Cadmiums im Waschwasser konnten von J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja¹⁾ bei dem von ihnen vorgeschlagenen Verfahren²⁾ durch Verwendung von nicht chlorfreiem destilliertem Wasser feststellen.

H. Schnellenbach.

Über die Schnellbestimmung von Überzügen auf Metallen berichten zwei Arbeiten.

H. Nachtsheim und J. Hoekstra³⁾ beschreiben eine einfache Methode zur Bestimmung der Zinnmengen auf verzinntem Kupferdraht, die auf der Reaktionsformel: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn} = \text{SnCl}_2 + 2\text{Cu}$ beruht. Ein Stückchen Draht wird abgeschnitten, auf ein Stäbchen zur Spirale gewickelt, gewogen und in eine 90—100° heiße salzsaure Kupferchloridlösung 10—15 Min. (je nach der Zinnmenge) eingetaucht. Nach Abspülen wird die Spirale aufgezogen, eine lockere, aus leicht abwischbaren Krystallen bestehende Kupferschicht mit einem Tuch abgewischt und zurückgewogen. Der Gewichtsverlust entspricht der Zinnmenge. Die erhaltenen Zinnwerte liegen etwas höher als die durch Bestimmung des Zinns als Metazinnsäure mit Salpetersäure erhaltenen. Die Herstellung der verwendeten Kupferchlorürlösung geschieht durch Lösen von zwölf Teilen Kupferchlorür in 90 ccm 20%iger Salzsäure, Zugabe von etwas Kupferdraht oder Kupferspänen, Übersichten mit Paraffinöl und Erhitzen auf 90—100°.

Ein neues Verfahren zur analytischen Bestimmung von Zinn, Blei, Kupfer, Messing und Zink in Überzügen auf Eisen beschreibt A. Vollmer⁴⁾ durch Anwendung von neuen Lösungsmitteln, deren Zusammensetzung er jedoch nicht mitteilt. Diese Lösungsmittel sollen Zinn, Blei, Kupfer, Messing und Zink rasch auflösen, ohne das Eisen anzugreifen. Eine Bestimmung der Metallaufgabe ist dadurch in 15 Min. durch einfache Wägung der Proben vor und nach der Behandlung mit dem entsprechenden Lösungsmittel bei bestimmten Temperaturen ausführbar.

H. Schnellenbach.

Zur Bestimmung von Quarz in Industriestaub empfiehlt F. H. Goldman⁵⁾ nach Versuchen über die verschiedenen Methoden die

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 507 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 383 (1938). — ²⁾ Diese Ztschrft. 107, 34 (1936). — ³⁾ Chem. Weekbl. 34, 541 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3204 (1937). — ⁴⁾ Oberflächen-technik 14, 163 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3491 (1937). — ⁵⁾ Publ. Health Rep. 52, 1702 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 2411 (1938).

Methode von A. Knopf¹⁾ mit Flußsäure in Verbindung mit einer petrographischen Untersuchung. Organische Substanz muß vorher durch halbstündiges Glühen entfernt werden. H. Schnellenbach.

Bei der Schnellanalyse von Korund bestimmt F. J. Galachow²⁾ die Kieselsäure auf colorimetrischem Weg. Der Aufschluß erfolgt im Platintiegel mit einem Gemisch von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Borax. Die Schmelze wird mit Wasser, das genau 9 ccm Schwefelsäure (1:1) enthält, gelöst und auf 250 ccm verdünnt. Zu 50 ccm dieser Lösung setzt man 5 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung zu und colorimetriert die Kieselsäure nach 10 Min. In weiteren 50 ccm werden Eisen und Titan nach Zugabe von 10 ccm Schwefelsäure colorimetrisch bestimmt. Kalk wird nach der Ammoniakfällung im Filtrat nach Zugabe von 5 ccm 5%iger Weinsäurelösung wie gewöhnlich bestimmt.

H. Schnellenbach.

Zur mercurimetrischen Bestimmung von Nitroprussiaten bemerken O. Tomiček und J. Kubík³⁾, daß sich das Nitroprussiat-Ion durch potentiometrische Titration mit Mercuroperchlorat bei Gegenwart einer Quecksilberelektrode bestimmen läßt. Auch die umgekehrte Analyse, die Bestimmung des Mercuroperchlorats mit Nitroprussidnatrium ist ausführbar. Der verhältnismäßig schwache Potentialsprung am Äquivalenzpunkt kann durch Zusatz von Alkohol verstärkt werden.

H. Schnellenbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Hänel. Edith Kroupa.

Öle. Die Unterscheidung der Öle durch die enzymatische Hydrolyse wurde von K. V. Giri und P. N. Bhargava⁴⁾ unter Anwendung der Agarplattenmethode zu einem Verfahren ausgearbeitet, das erlaubt, Verfälschungen von Butterfett nachzuweisen. Die Methode fußt auf der Arbeitsweise von P. Carnot und H. Mauban⁵⁾, die zum Nachweis von Lipase eine Kupferseifenprüfmethode angegeben haben. Durch Modifikation läßt sich dieses Verfahren auf den Nachweis von Fetten und Ölen ausdehnen. Die Kupferseifen der Butterfettsäuren unterscheiden sich von den Kupferseifen der Fettsäuren anderer Fette durch eine verschiedene Färbung bei Zusatz von Jodlösung. Auf der Verschiedenheit dieser Farbreaktionen gründet sich die Methode zum Nachweis fremder Öle in Butterfett. Als Reagenzien werden gesättigte, wäßrige Kupfersulfatlösung, eine 0,01 n-Lösung von Jod in Jodkalium und ein 3%iges Agarmedium verwendet, das in 100 ccm 0,2 g lösliche Stärke enthält. Zur

¹⁾ Publ. Health Rep. 48, 183 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 2982 (1933). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 1011 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1168 (1938). — ³⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 9, 377 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1837 (1938). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 395 (1937). — ⁵⁾ Compt. rend. Soc. biol. 81, 98 (1918).

Herstellung des Agarmediums wird eine bekannte Menge von Agar und löslicher Stärke im obigen Mengenverhältnis mit Wasser vermischt, im Autoklaven 15 Min. sterilisiert und dann auf die genannte Konzentration eingestellt. Ferner sind als Reagenzien notwendig eine Essigsäure-Acetatpufferlösung vom p_H -Wert 6,0 und ein Pankreasextrakt, der aus Schweinepankreas gewonnen wird, indem man nach möglichst weitgehender Entfernung des Fettes mit Aceton und Äther extrahiert und 10 g des gut getrockneten Pulvers 2—3 Std. mit 60 ccm Glycerin, das annähernd 15% Wasser enthält, bei Zimmertemperatur extrahiert und dann zentrifugiert. 1 ccm dieses Glycerinextraktes wird mit 3 ccm Wasser verdünnt. Zur Ausführung der Methode gibt man in einem Reagensglas zu 3 ccm geschmolzenem Agar 1 g Öl und 1 ccm Essigsäure-Acetatpuffer, schüttelt 1 Min. und gießt dann in eine mit Agar gefüllte Petrischale von 7,5 cm Durchmesser. Nach dem Erstarren gibt man auf die Mitte der Agarplatte 1 Tropfen Pankreasextrakt und läßt 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird die Platte für 5 Min. in 10 ccm der Kupfersulfatlösung getaucht. Durch Abtropfen und Abspülen mit Wasser reinigt man die Oberfläche der Agarplatte von dem anhaftenden Kupfersalz und taucht dann für 2 Min. in 10 ccm der 0,01 n-Jodlösung. Nach erneuter Reinigung der Agarplatte mit Wasser erscheinen dann in deren Mitte zwei verschiedene Zonen auf violettem Grunde. Die äußere Zone ist farblos. Die Zone in der Mitte der Platte ist je nach dem verwendeten Fett schmutziggelb, grün oder blaugrün. Die äußere farblose Zone ist auf die Hydrolyse der Stärke durch die Amylase des Pankreasextraktes zurückzuführen. Die Entstehung der zentralen Zone wird mit Hydrolyse des Öles durch die Lipase erklärt. Die freien Fettsäuren bilden mit Kupfersulfat Seifen, die je nach dem als Untersuchungsmaterial dienenden Öl mit Jodlösung verschieden gefärbte Zonen bilden. Butterfett zeigt eine schmutziggelbe, zentrale Zone mit schwachgrüner Nuance; bei Cocosfett ist sie grün; Sesam-, Erdnuß- und Ricinusöl sowie Mahuafett und Schweinefett färben die zentrale Zone blaugrün. Der spezifische Einfluß von Buttersäureglycerid und anderen Fettsäuren, die im Butterfett enthalten sind, auf die Farbreaktion der zentralen Zone ergibt sich aus Vergleichsversuchen, die mit anderen nicht im Butterfett enthaltenen Fettsäuren vorgenommen worden sind. Soweit die Fettsäuren sehr hochliegende Schmelzpunkte besitzen, sind sie als Methyl ester zugesetzt worden, die aber durch das Enzym hydrolysiert werden. Die Versuche haben ergeben, daß Buttersäure die zentrale Zone mit Kupfersulfat nicht anfärbt; mit Jodlösung wird sie gelb, mit Kupfersulfat und Jodlösung ebenfalls gelb gefärbt. Capronsäure und Caprylsäure färben mit Kupfersulfat hellblau, mit Jodlösung gelb, mit Kupfersulfat und Jodlösung grüngelb. Bei Caprinsäure sind die Farben bei gleicher Reihenfolge der färbenden Reagenzien hellblau, gelb, blau. Für Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure sind die Färbungen blau, spurenweise gelb und wieder blau. Ölsäure färbt blau, hellgelb, blaugrün. Butterfett und Cocosfett geben nach der Hydrolyse durch Pankreasextrakt mit Jodlösung eine gelbe Mittelzone, wobei die Färbung durch Cocosfett weniger intensiv ist als die durch Butterfett. Die beiden Forscher

glauben eine Beziehung zwischen der Reichert-Meißl-Zahl und der Farbreaktion gefunden zu haben. Esels- und Menschenmilchfett geben nämlich eine blaugüne, Büffel-, Kuh- und Ziegenmilchfett eine gelbe Mittelzone. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Reichert-Meißl-Zahl, die für Eselmilchfett 13,1, für Menschenmilchfett 15,8 und für Kuhbutterfett, Büffelmilchfett und Ziegenmilchfett dagegen 20—36 beträgt.

Zum Nachweis der Butterverfälschung verfährt man wie oben beschrieben. Liegt eine Verfälschung des Butterfettes vor, so ändert sich die Farbe der Mittelzone bei der Farbreaktion von Schmutziggelb zu Blaugrün, wobei die Intensität der blaugrünen Färbung von der Konzentration des fremden Fettes abhängt. Auf diese Weise konnten 20% Sesamöl oder Cocosfett sowie ähnliche fremde Fette bzw. Öle im Butterfett nachgewiesen werden.

Diese Reaktion vermag weiterhin ein vergleichendes Bild über die relativen Micellargewichte der Amylase und der Lipase zu geben. Die Amylase diffundiert schneller durch das Gel als die Lipase, so daß es auf Grund dieser Eigenschaft möglich sein müßte, die beiden Enzyme zu trennen.

In einer Untersuchung über die Maleinsäureanhydridzahl oder Dienzahl stellen R. J. Bruce und P. G. Denley¹⁾ fest, daß nach der Arbeitsweise von B. A. Ellis und R. A. Jones²⁾ höhere Werte erhalten werden, als nach der Zusammensetzung der untersuchten Öle zu erwarten war. An Hand von zwei Versuchsreihen, in denen die Maleinsäureanhydridzahl von geblasenen Ölen und von Oxysäuren bestimmt wurde, fand die Annahme, daß die erhöhten Werte durch vorhandene Oxygruppen zu erklären sind, ihre Bestätigung.

L. Hänel.

Untersuchung von Hopfen. In einer Arbeit über die colorimetrische Methode zur Bestimmung der Hopfenweichharze stellt D. E. Bullis³⁾ fest, daß bei der Untersuchung von Oregonhopfen die übliche colorimetrische Bestimmung⁴⁾ des konservierenden Prinzips modifiziert werden muß, um Resultate zu erhalten, die mit den auf gravimetrischem Wege erhaltenen vergleichbar sind. Nach einer Reihe von grundlegenden Versuchen, deren Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt sind, wird das nachfolgend beschriebene Verfahren vorgeschlagen. Als Reagenzien werden benötigt: synthetisches Methanol; Petroläther mit einem Siedepunkt unter 60°; Bleiacetat in 1%iger methanolischer Lösung, die je Liter 1 ccm freie Essigsäure enthält; Eisenchlorid in 2,5%iger wäßriger Lösung mit einem Zusatz von 10 ccm n-Salzsäure je Liter; ferner eine 2,5%ige methanolische Lösung von Uranyl nitrat und eine 1%ige wäßrige Kochsalzlösung. Zur Herstellung einer Harz-Bleisalz-lösung als Standardlösung werden 20 g gut zerkleinerter Hopfen in

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 56, 937 (1937). — ²⁾ Analyst 61, 812 (1936); vgl. diese Ztschrft. 116, 440 (1939). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition, 9, 267 (1937). — ⁴⁾ J. M. Guthrie und G. G. Philip, vgl. diese Ztschrft. 96, 228 (1934).

Zentrifugengläschen von 250 ccm mit 200 ccm Äthyläther übergossen. Nachdem man diese 1 Stde. lang geschüttelt hat, zentrifugiert man und dampft den klaren Extrakt im Vakuum bei 40° zur Trockne ein. Der in Methanol gelöste Rückstand wird filtriert, in vier gleiche Teile geteilt und jeder mit 100 ccm der Kochsalzlösung versetzt. Jede dieser vier Lösungen extrahiert man fünfmal mit 40—50 ccm Petroläther und vereinigt die filtrierten Auszüge. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bei 40° im Vakuum hinterbleibt ein trockener Rückstand, der in 160—240 ccm Methanol gelöst wird. Aus der Lösung fällt man in Übereinstimmung mit der Methode von T. K. Walker und J. J. H. Hastings¹⁾ das Bleisalz, das mit Methanol und Äther gewaschen und anschließend bei 40° im Vakuum getrocknet wird. 0,0158 g dieses Bleisalzes werden mit 2—2,5 ccm Methanol und 0,5 ccm Schwefelsäure versetzt. Das zersetzte Bleisalz wird mit Methanol gewaschen und fünfmal mit 10—15 ccm Petroläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte und die Waschflüssigkeit dampft man nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Methanol auf und filtriert. Nunmehr fügt man zu der so erhaltenen Lösung 10 ccm der Uranyl-nitratlösung und füllt dann mit Methanol auf 100 ccm auf. Die Farbtiefe dieser Lösung wird im Colorimeter mit der einer 2,5%igen Eisenchloridlösung verglichen. Der so erhaltene Farbwert wird mit A bezeichnet. Zur Bestimmung des Konservierungswertes eines Hopfens werden nun 10 g des Untersuchungsmaterials mit 100 ccm Methanol 15—20 Min. geschüttelt und dann zentrifugiert. 1 ccm des klaren Extraktes wird in einem 100 ccm-Meßkolben mit 10 ccm Uranyl-nitratlösung gemischt und dann auf ein Gesamtvolumen von 100 ccm aufgefüllt. Die Farbe wird wieder gegen die Eisenchloridlösung verglichen. Der Farbwert des Extraktes wird B genannt. — Bei der Auswertung der beiden Resultate zur Ermittlung des Konservierungswertes kann die Farbtiefe der Eisenchloridlösung außer acht gelassen werden, weil sie bei der Standard- und bei der Untersuchungslösung gleich ist. Da die Konzentration der beiden Hopfenharzlösungen sich wie 1:10 verhält, ist der Konservierungsfaktor des untersuchten Hopfens $P. V. = \frac{100 A}{B}$.

Dieser Faktor entspricht dem von Walker und Hastings für die gravimetrische Bestimmungsmethode angegebenen Faktor $\alpha + \frac{B}{3}$. Bei einer beschleunigten Bestimmung des Konservierungswertes, wie es für die Praxis oft wünschenswert ist, kann die Untersuchungslösung noch stärker verdünnt zur Anwendung gelangen, was in dem Faktor entsprechend berücksichtigt werden muß. Ein Vergleich der durch diese modifizierte colorimetrische Methode erhaltenen Werte mit jenen des gravimetrischen Verfahrens ergibt, daß die beschriebene Arbeitsweise eine wertvolle Ergänzung der physikalischen Untersuchungen des Hopfens ist. Die gleiche Genauigkeit der Resultate, wie sie die gravimetrische Methode liefert, vermag sie nicht zu geben.

L. Hänel.

¹⁾ Journ. Inst. Brewing 39, 509 (1933).

Die Mikrobestimmung von Glycerin in Fett und Phosphatiden führt G. Blix¹⁾ in Anlehnung an die von F. Vieböck und Cornelia Brecher²⁾ ausgearbeitete Mikromethoxylbestimmung aus, deren Prinzip schon von F. v. Bruchhausen³⁾ zur Analyse reiner Glycerinlösungen angewendet worden ist. Der dazu verwendete modifizierte Preglsche Mikromethoxylbestimmungsapparat besteht aus einem 5 ccm fassenden Siedekölbchen, das durch Normalschliff mit dem Destillationsrohr verbunden ist, ferner aus einer anschließenden Waschvorrichtung, die einen unteren Auslaufhahn und seitlich ein mit Schliffstopfen verschlossenes Zulaufrohr besitzt, und einem zur Vorlage führenden Einleitungsrohr, das ebenfalls oben einen eingeschliffenen Glasstopfen trägt.

Zur Analyse werden in den Destillationskolben 0,5—3 ccm einer Lösung des Lipoidgemisches in reinem Benzol einpipettiert. Das Benzol dampft man ohne Kochen ab (vorsichtiges Aufblasen eines Luftstromes auf die Oberfläche) und füllt 2 ccm Jodwasserstoffsäure (D 1,70) ein. Bei der Untersuchung von Blutlipoiden werden, um eine zu weit gehende Oxydation des Jodwasserstoffes zu verhindern, einige Körnchen roten Phosphors zugesetzt. In die Waschvorrichtung kommen 0,3 ccm einer 5%igen Natriumthiosulfatlösung und in die Vorlage 3 ccm einer 10%igen Lösung von Natriumacetat in Eisessig und 2—3 Tropfen Brom. Das Kölbchen wird 3½ Std. unter Durchleiten von gut gereinigtem Bombenstickstoff (eine Blase tritt ein, sobald die vorhergehende die Oberfläche erreicht hat) im Glycerinbad auf 120—125° erwärmt. Das durch Hydrolyse der Lipide gebildete Glycerin wird dabei in Isopropyljodid übergeführt, das in die Vorlage überdestilliert. Die Titration erfolgt nach F. Vieböck und Cornelia Brecher.

Testversuche an Tristearin ergaben im Mittel aus drei Bestimmungen 10,40% gegenüber einem berechneten Wert von 10,43%. Versuche an Eileichthin mit einem Phosphorgehalt von 3,94% ergaben ebenfalls befriedigende Werte, und auch für Blutlipide und andere Lipoidgemische erwies sich die Methode als zuverlässig.

Edith Kroupa
Zoologisches Institut

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. L. Hänel. W. Herzog. Edith Kroupa.

Einen Gang zur Untersuchung von Waschmitteln, die gewöhnliche Seifen, sulfonierte Öle, Fettalkoholsulfonate und Kondensationsprodukte wie Igepon oder Lamepon enthalten, veröffentlicht A. Bohanes⁴⁾. Man löst die Substanz in heißem Wasser und verdünnt die Lösung, um die Ausscheidung von Calciumsulfat aus etwa im Waschmittel vorhandenem Natriumsulfat bei der Fällung der Seifen zu vermeiden. Reagiert die Lösung alkalisch, so sind Seifen vorhanden, die man durch Zusatz von

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 75 (1937). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 63, 3207 (1930); vgl. diese Ztschrft. 88, 137 (1932). — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 32 (1934); vgl. diese Ztschrft. 107, 140 (1936). — ⁴⁾ Chem. Obzor 11, 155 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1833 (1937).

1%iger Calciumacetatlösung und etwas konz. Essigsäure zur Ausscheidung bringt. Tritt Emulsionsbildung ein, so können Igepon oder sulfonierte Alkohole zugegen sein. Um eine solche zu verhindern, setzt man Essigsäure im Überschuß zu. Der entstandene Niederschlag von Calciumseifen wird nach gutem Durchschütteln abfiltriert und danach durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Scheiden sich dabei Fettsäuren aus oder kann man freie Schwefelsäure nachweisen, so sind Seifen oder sulfonierte Öle vorhanden. Erhält man auf Zusatz von Calciumacetat keinen Niederschlag, so sind auch weder Seifen noch sulfonierte Öle zugegen gewesen. Das Filtrat engt man auf die Hälfte seines Volumens ein und setzt Bleiacetat im Überschuß hinzu. Ein dabei entstehender Niederschlag besteht aus den Bleisalzen sulfonierter Alkohole oder den Bleiverbindungen hochsulfonierter Öle. Man sammelt den Niederschlag, wäscht ihn aus und kocht ihn schwach 1 Stde. mit Salzsäure. Eine sich dabei bildende obenauf schwimmende Schicht wäscht man aus und verseift sie mit Lauge. Bildung von Seifen beweist die Gegenwart von Fettsäuren aus sulfonierten Ölen, keine Seifenbildung dagegen die Gegenwart von Fettalkoholen, die sich auch noch dadurch nachweisen lassen, daß man die Masse nach dem Trocknen mit Natrium behandelt, wobei sich dann Wasserstoff entwickelt. Reagiert die Masse sowohl mit Natriumhydroxyd als auch mit Natrium, so lagen sowohl sulfonierte Öle als auch sulfonierte Fettalkohole vor. Das Filtrat der Trennung der sulfonierten Öle und Alkohole behandelt man mit Bariumacetat und Essigsäure, wobei sich das gebildete Bariumsulfat am Boden des Scheidetrichters absetzt, während die Bariumverbindungen der Igepon-Kondensationsprodukte sich in der Flüssigkeit ansammeln. Man kocht sie mit Salzsäure und untersucht die Flüssigkeit auf Schwefelsäure und Stickstoff; liegen beide vor, so ist die Gegenwart von Igepon T nachgewiesen, findet man aber nur Schwefelsäure und keinen Stickstoff, so ist Igepon A vorhanden. War keins von beiden nachzuweisen, so waren Lamapone vorhanden, die in der ursprünglichen Substanz durch die Biuretreaktion nachgewiesen werden.

W. Dehio.

Kautschuk. Für Laufflächenmischungen geben E. W. Booth und D. J. Beaver¹⁾ eine Alterungsprüfung in der Luftbombe an. Es wurden unter wechselnden Bedingungen Untersuchungen über den Einfluß der Sauerstoffkonzentration, des Luftdruckes, der Temperatur und der Dehnung auf die Alterung von Laufflächenmischungen vorgenommen und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Ferner wurde der zeitliche Verlauf der Alterung und die Einwirkung verschiedener Kautschukfüllstoffe untersucht. Auf der Grundlage dieser gesammelten Versuchsergebnisse wird vorgeschlagen, die Prüfung von Laufflächenmischungen auf Alterung in einer Luftbombe bei einem Druck von 3,5 kg/qcm und 105° an ungedehnten Probekörpern vorzunehmen. Die Methode arbeitet schneller als die Geer-Ofenprüfung, ohne daß die Resultate von einander verschieden sind.

L. Hänel.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 18 (1937).

Asphalt, Teer. Über die Phenolbestimmung in Teeren hat E. Feil¹⁾ gearbeitet. Nach einer Untersuchung über die Abhängigkeit der Analysenergebnisse von der Säuremenge, der Menge an zugesetztem Reagens und der Zeitdauer wird die bekannte Phenolbestimmung mit Millons Reagens²⁾ neu gestaltet. In einen Meßkolben von 100 *ccm* gibt man 50 *ccm* der auf Phenol zu prüfenden Flüssigkeit und fügt genau 1,5 *ccm* 2 n-Salpetersäure sowie 0,2 *ccm* Millon-Reagens zu. Das Gemisch wird nun bis zum beginnenden Sieden erhitzt, 1 Min. bei dieser Temperatur stengelassen, dann mit kaltem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und abgekühlt; schließlich korrigiert man noch das Volumen. Nachdem die Lösung weitere 2½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen-geblieben ist, wird sie im Pulfrichphotometer gegen Wasser verglichen.

Als Grundlage einer Bestimmung der Phenolabgabe eines Teeres oder eines Teergemisches an Wasser wird mit dieser Methode die Abhängigkeit der Phenolabgabe von der Temperatur des Wassers, der Dicke der Asphaltschicht, der Wässerung der Teerasphaltschicht und der Luft-einwirkung festgestellt. An Hand der Versuchsergebnisse wurde für die Bestimmung des wasserlöslichen Phenols in Teerasphaltgemischen folgendes Verfahren entwickelt. Ein quadratischer Streifen von genau 4 *cm* Kantenlänge aus starkem, salicylfreiem Zeichenpapier wird an einem dünnen Draht hängend getrocknet. Diesen Papierkörper taucht man rasch dreimal in das auf seine Phenolabgabe an Wasser zu prüfende Teer-asphaltgemisch, das eine Blechschachtel von 90 *mm* Durchmesser und 45 *mm* Höhe bis zu 30 *mm* ausfüllt und unter ständigem Rühren auf 100° erhitzt wird. Den am Papierstreifen haftenden Teer läßt man bei Zimmer-temperatur in ein mit 200 *ccm* Wasser von 20° beschicktes Becherglas abtropfen. Zu diesem Zweck befestigt man den Papierkörper an einem großen Korkstopfen, der das Becherglas luftdicht abschließt. Nach 24 Stdn. wird der Prüfkörper aus der Flüssigkeit gezogen, von der 50 *ccm* in der oben angegebenen Weise auf Phenol geprüft werden. Das Verfahren dient als empirisches Vergleichsverfahren, wobei es vom Untersuchungsgrund abhängig gemacht wird, ob die erste oder eine spätere Phenolabgabe berücksichtigt werden soll.

Mit den Phenolen des Schieferteerwassers und den Methoden ihrer Bestimmung beschäftigen sich W. A. Lanin, A. P. Ssiwerzew, S. I. Budsko und T. A. Jurjewa³⁾. Eine Untersuchung des Tieftemperaturteerwassers aus Gdowschiefer ergab, daß die darin enthaltenen Phenole hauptsächlich aus Dioxyverbindungen bestehen. In größeren Mengen ist ein Dimethyldioxybenzol, wahrscheinlich 2,6-Dimethylhydrochinon, enthalten. Methoxyverbindungen scheinen im Teerwasser nur in ganz geringen Mengen vorzukommen oder gänzlich zu fehlen. Die mit Wasserdampf flüchtigen phenolischen Anteile des Teerwassers können nach W. F. Koppeschaar⁴⁾ bestimmt werden. Auf die nichtflüchtigen Anteile des Teerwassers, insbesondere auf die zwei-

¹⁾ Chem. Ztg. **61**, 549 (1937). — ²⁾ H. Bach, diese Ztschrft. **50**, 736 (1911). — ³⁾ Chem. der festen Brennstoffe (russ.) **6**, 545 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3267 (1937). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

wertigen Phenole angewendet, sind die Ergebnisse dieser Methode sehr ungenau. Es wird deshalb vorgeschlagen, die nichtflüchtigen Phenole nach folgender *Vorschrift* zu bestimmen: 250 ccm der wäßrigen Phenollösung werden mit 2 ccm einer 40%igen Formalinlösung und 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach vierstündigem Kochen des Gemisches wird filtriert, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und gewogen. Phenol gibt mit Formaldehyd unter diesen Versuchsbedingungen keinen Niederschlag. Die Methode wurde an Resorcin, Hydrochinon, Orcin und Brenzcatechin nachgeprüft.

Zur Bestimmung des Ausblutens von Dachpappen hat G. L. Oliensis¹⁾ den Ausschwitztest entwickelt. Als Ausbluten oder Ausschwitzen der Dachpappe wird das gelegentliche Durchschlagen von schwarzen Flecken auf der Oberfläche von Dachpappen bezeichnet. Die Erscheinung beruht auf einer in ihren Zusammenhängen noch nicht näher bekannten, gegenseitigen Unverträglichkeit zwischen den zur Tränkung und den zum Überziehen der Pappe verwendeten Asphalten. Zur Ausführung des Testes bringt man 1 Tropfen des zu untersuchenden Asphaltes auf die Oberfläche eines mit Talkum gepuderten Probestückes und erhitzt 72 Stdn. auf 33,3°. Nach dieser Zeit mißt man die Ausdehnung des schwarzen Ringes, der sich um den Tropfen Asphalt gebildet hat und aus verfärbtem Talkum besteht.

Der Test muß gegebenenfalls abgeändert werden. So z. B. wenn die Dachpappe viel Kalk, Kieselsäure, Glimmer, Ruß oder Asbest enthält. Er kann nicht ausgeführt werden, wenn die Oberfläche der Dachpappe nicht gepudert ist, oder wenn sich auf der Oberfläche ein Film gebildet hat.

L. Hänel.

Baustoffe. Ein von D. I. Watson²⁾ beschriebenes Gerät zur Untersuchung des Angriffes aggressiver Lösungen auf Mörtel besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß, in das von oben her durch eine Capillare die aggressive Lösung zugetropft wird. Am Boden des Glasgefäßes befindet sich ein angeschmolzener Heber, der die Flüssigkeit langsam abtropfen läßt. Zur Untersuchung des Zementmörtels auf Beständigkeit gegen aggressive Lösungen wird dieser zerkleinert und die Siebfraction von 1,5—3 mm Korngröße unter Ausschluß einer Reaktion mit der Kohlensäure der Luft in das Glasgefäß eingetragen. Die durch den Heber abtropfende Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt an Bestandteilen aus dem Zementmörtel analysiert.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Calciumaluminaten in hydraulischen Bindemitteln geben A. Travers und F. Clause³⁾ drei Verfahren an. Zur Analyse von Portlandzement auf Calciumaluminat werden 2 g der Analysensubstanz sehr fein gepulvert und mit 500 ccm Wasser 5—30 Min. lang gekocht. Das Verhältnis von Aluminiumoxyd:Calciumoxyd blieb konstant bei 0,634, also sehr nahe

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 199 (1938). — ²⁾ Cement Lime Manuf. 10, 88 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4676 (1937). —

³⁾ Verre Silicates ind. 8, 128 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 649 (1937).

dem theoretischen Wert für das Verhältnis Aluminiumoxyd:3 Calciumoxyd (0,6058). Es gilt als wahrscheinlich, daß bei kolloider Zerkleinerung der Analysensubstanz der theoretische Wert erreicht werden kann. Bei hydratisierten Zementen beträgt das entsprechende Verhältnis nur 0,530. Diese höhere Alkalität läßt sich möglicherweise mit der Hydrolyse anwesender hydratisierter Ferrite erklären. Liegt zur Analyse Schmelzzement vor, so kocht man 0,2 g Einwage in 500 ccm Wasser und bestimmt das Verhältnis Aluminiumoxyd:Calciumoxyd. Es beträgt nach 3 Stdn. Kochdauer 1,25—1,30, während der theoretische Faktor für Monocalciumaluminat 1,82 beträgt. Auch in diesem Fall wird zur Erklärung der erhöhten Alkalität das Vorhandensein von hydratisierten Ferriten angenommen. Von der Gesamtmenge des Aluminats sind nur $\frac{3}{4}$ wasserlöslich; das restliche Viertel liegt wahrscheinlich in der unlöslichen, nur wenig hydrolysierbaren Form von $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$ vor. Beim Hochofenzement liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Reines Sulfoaluminat der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 2,5 \text{CaSO}_4 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ verhält sich in heißem Wasser nicht wie ein Komplexsalz, sondern wie ein Doppelsalz. Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen wird alles Aluminat an das heiße Wasser abgegeben. Als Verhältniszahl für Aluminiumoxyd-Calciumsulfat wurde 0,183 gefunden, sodaß anzunehmen ist, daß das Calciumsulfat einen Teil des Aluminiumoxyds der Schlacke als Calciumaluminat mobilisiert und damit das Gleichgewicht der ursprünglich vorhandenen Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ stört. Die Versuchsergebnisse lassen es möglich erscheinen, daß in den hydratisierten Hochofenzementen ein Teil der Tonerde in Form des Sulfosalzes vorliegt.

In einem Vortrag: Berechnung und Bestimmung der Klinkermineralien als Grundlage zur Beurteilung von Portlandzementen bespricht H. E. Schwiete¹⁾ an Hand der Phasenbeziehungen den Krystallisationsverlauf eines Punktes im quaternären System Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid-Ferrioxyd und erörtert die für die Mineralberechnung möglichen Formeln. Für die chemische Analyse von Zementen ist derzeit der Normenanalysengang maßgebend. Die dort festgelegten Methoden sind zum Teil recht umständlich, sodaß in der Praxis vielfach Vereinfachungen vorgenommen werden, wodurch, wie an einem Beispiel gezeigt wird, schwankende Ergebnisse erhalten werden. Der Mineralbestand der Klinker wird in letzter Zeit neben der Berechnung durch die chemische Analyse häufig dadurch bestimmt, daß man Dünnschliffe von Klinkern unter dem Mikroskop auszählt. Neben der quantitativen Bestimmung des Mineralbestandes können bei Anwendung dieser Methode noch Aussagen über die Korngröße und die Krystallverteilung gemacht werden. An einem Beispiel wird gezeigt, daß eine Bestimmung des Gehaltes an Tricalciumsilicat nach der direkten und nach der indirekten Methode gut übereinstimmende Werte ergibt. Die Eigenschaften von Portlandzementen werden wesentlich von dem Gehalt an Tricalciumsilicat beeinflusst. Mit steigendem Gehalt nimmt die Festigkeit zu, die Schwindung dagegen ab.

L. Hänel.

¹⁾ Angew. Chem. 50, 633 (1937).

Feuerfeste Stoffe. Zur Analyse des Kryoliths schließt F. Cherpillod¹⁾ das fein gemahlene technische Produkt mit konz. Schwefelsäure auf und fällt das Aluminium als Aluminiumoxyd nach dem üblichen Verfahren. Im Filtrat bestimmt er das Natrium durch Einengen und Überführen in das Natriumsulfat. Zur Bestimmung des Fluors wird das Yttriumnitratverfahren von F. J. Frere²⁾ mit Methylnrot als Indikator angewendet.

Zur Analyse des Pollucits liefern R. C. Wells und R. E. Stevens³⁾ einen Beitrag. Ihre Methode⁴⁾ zur Analyse von Mineralien, die reich an seltenen Alkalimetallen sind, hat J. C. Hillyer⁵⁾ abgeändert. Sie untersuchten nun nach dem modifizierten Verfahren einen Pollucit von Tin Mountain, Süddakota, der 45,66% Kieselsäure, 16,64% Aluminiumoxyd, 0,22% Ferrioxyd, 0,1% Ferrooxyd, 0,29% Magnesiumoxyd, 0,36% Calciumoxyd, 0,22% Lithiumoxyd, 2,12% Natriumoxyd, 0,13% Kaliumoxyd, kein Rubidium, 31,8% Caesiumoxyd, 2,59% Wasser enthält und frei von Titanoxyd ist. Nachdem aus 0,5000 g des Pollucits die Chloroplatinate von Kalium, Rubidium und Caesium isoliert sind, werden sie mehrerer fraktionierten Krystallisationen unterworfen, wobei das Caesiumchloroplatinat als schwerlösliche Komponente erhalten wird. Aus den extrahierten Chloroplatinaten wird das Platin mit Ameisensäure abgetrennt, und die zurückbleibenden Chloride werden mit alkoholischer Ammoniumsulfatlösung behandelt, um Kalium und Rubidium vom Caesium zu trennen. Durch spektroskopische Untersuchungen werden die Kalium- und die Caesiumfraktionen auf Abwesenheit von Rubidium geprüft.

Den Vergleich einiger Methoden zur Bewertung der Qualität von Dinas führt A. M. Trachtenberg⁶⁾ aus, indem er die Versuchsergebnisse der Bestimmung der Dichte, der Mikrostruktur und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auswertet. Zur Qualitätsbewertung von Dinas scheint demnach die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten am zweckmäßigsten zu sein, da diese Methode die besten Anhaltspunkte für das Verhalten des Materials unter den bei der technischen Anwendung herrschenden Bedingungen liefert.

P. S. Roller⁷⁾ führt die Bestimmung der Kornabstufung keramischer Pulver mit einem Luftseparator aus, der bereits früher beschrieben worden ist⁸⁾. Nach eingehender Würdigung der Vorteile der Apparatur werden Korngrößenanalysen, beginnend mit der Fraktion 0 bis 5, für Flintstein, Feldspat, Pyrophyllitquarz, englische Porzellanerden und für Talkum mitgeteilt.

L. Hänel.

¹⁾ Ann. falsific. 30, 232 (1937). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 96, 217 (1934). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 236 (1937). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 439 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 236 (1937). — ⁶⁾ Feuerfeste Mater. (russ.) 5, 33 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 649 (1937). — ⁷⁾ Journ. Americ. ceram. Soc. 20, 167 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 649 (1937). — ⁸⁾ P. S. Roller, vgl. diese Ztschrft. 91, 442 (1933).

Zur analytischen Überwachung der Fabrikation von Phenyl- und Tolylderisäure empfiehlt N. Bunzelman¹⁾ folgende *Arbeitsweise*: Die Reaktionsmasse, die bei der Arylierung von Perisäure (1,8-Naphthylamin-sulfonsäure) anfällt und Anilin bzw. Toluidin, Phenyl- bzw. Tolylderisäure, sowie unveränderte Perisäure und Harze enthält, wird mit Ammoniak versetzt und durch Ausschütteln mit Benzol von Anilin bzw. Toluidin völlig und von den Harzen teilweise befreit. Die übrigebleibende wäßrige Lösung wird mit Magnesiumoxyd geklärt und nach dem Ansäuern mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dem Magnesiumoxyd läßt sich mit Amylalkohol das ursprünglich in der wäßrigen Lösung noch enthaltene Harz nachträglich entziehen. Aus dem Amylalkoholextrakt der geklärten wäßrigen Lösung lassen sich die Arylderisäuren, die noch von Harzresten begleitet sind, isolieren und bestimmen. Die nicht umgesetzte Perisäure löst sich nicht in Amylalkohol und wird in der wäßrigen Schicht wie üblich titriert. Die Harze bestehen mindestens aus drei verschiedenen Substanzen. Zu ihrer Bestimmung werden sie aus den benzolischen bzw. amyalkoholischen Extrakten mit Petroläther gefällt und nach der Trocknung bis zur Gewichtskonstanz, gewogen.

L. Hänel.

Über die colorimetrische Bestimmung der Chromotropsäure in der technischen H-Säure berichtet R. Joszt²⁾. Die technische 1,8-Diaminoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) ist häufig mit 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Chromotropsäure) verunreinigt. Der Gehalt an letzterer wird im allgemeinen aus der Kupplungszahl und der Nitritzahl ermittelt. Durch ausführlich beschriebene Versuche wird festgestellt, daß es gelingt, den Gehalt technischer H-Säure an Chromotropsäure durch colorimetrische Messung der Intensität der roten Färbung, die bei Einwirkung der Chromotropsäure auf Titansulfatlösung im schwefelsauren Medium auftritt, zu ermitteln. Die Intensität der Rotfärbung hängt von der Konzentration sowohl der Chromotropsäure als auch der Titansulfatlösung und der Schwefelsäurekonzentration ab. Arbeitet man jedoch stets in derselben Schwefelsäure- und Titansulfatkonzentration, so nimmt die Farbintensität proportional der Konzentration der Chromotropsäure zu. Die colorimetrischen Messungen werden mit Hilfe des Stufenphotometers nach Pulfrich ausgeführt, indem man die prozentuale Lichtdurchlässigkeit einer 1 cm dicken Schicht der roten, mit Titansulfat versetzten Lösung mit derselben Lösung ohne Titanzusatz bestimmt. Bei allen Beobachtungen wird das grüne Spektralfilter S 50 vom Filterschwerpunkt 494 μ verwendet. Da die Konzentration der drei beteiligten Komponenten von großer Wichtigkeit ist, müssen die im folgenden angegebenen Bedingungen genauestens eingehalten werden.

Zur Darstellung einer Chromotropsäurelösung mit einem Gehalt von 10 mg je 500 ccm Lösung trägt man in einen 100 ccm-Meßkolben entweder 1 ccm einer wäßrigen Lösung reiner Chromotropsäure 1:500, oder noch

¹⁾ Ind. organ. Chem. (russ.) 2, 16 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 720 (1937). — ²⁾ Melliand Textilber. 18, 95 und 159 (1937).

besser 10 *ccm* einer Lösung 1:5000, etwa 60 *ccm* Wasser, 1 *ccm* 5%ige Sodalösung, 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, 5 *ccm* 5%ige Titansulfatlösung in 0,1 n-Schwefelsäure sowie 10 *ccm* konz. Schwefelsäure ein. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf. Die Vergleichslösung bereitet man auf die gleiche Weise zu, mit dem Unterschied, daß die 5 *ccm* Titansulfatlösung durch die gleiche Menge 0,1 n-Schwefelsäure ersetzt werden. Diese Lösungen werden in Absorptionsgefäßen von 5 *ccm* Schichtdicke beobachtet.

Die Zubereitung einer Lösung technischer H-Säure von der Konzentration 1:500 geschieht, indem man 1 *g* der zu untersuchenden Säure in einem 100 *ccm*-Meßkolben in 5 *ccm* 5%iger Sodalösung löst und bis zur Marke auffüllt. 20 *ccm* dieser Lösung trägt man in einen weiteren 100 *ccm*-Meßkolben ein, verdünnt mit Wasser auf etwa 70 *ccm* und fügt 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, 5 *ccm* 5%ige Titansulfatlösung in 0,1 n-Schwefelsäure und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf. Die Vergleichslösung wird aus weiteren 20 *ccm* der sodaalkalischen Lösung hergestellt, indem man die 5 *ccm* Titansalzlösung durch 0,1 n-Schwefelsäure ersetzt. Die Lösungen werden auf die gleiche Weise wie die Chromotropsäurelösung photometriert.

Ist K_5^H der Extinktionskoeffizient für eine Lösung von 1 *g* der technischen H-Säure in 500 *ccm* und K_5^{Cr} die Extinktion von 10 *mg* der Chromotropsäure in 500 *ccm*, dann ist $x = 10 \frac{K_5^H}{K_5^{Cr}}$, wobei x den Chromotropsäuregehalt in 1 *g* der untersuchten H-Säure in Milligrammen angibt.

Statt der Messung des Extinktionskoeffizienten der vorbereiteten reinen Chromotropsäurelösung kann man der zu untersuchenden H-Säurelösung eine bekannte Menge Chromotropsäure von bestimmter Konzentration und gemessenem Extinktionskoeffizienten zufügen und dann den neuen Wert der Extinktion ermitteln. Zu diesem Zweck stellt man eine mit Titansulfat versetzte Lösung der zu untersuchenden H-Säure von der Konzentration 1:500 her. Ein Teil dieser Lösung dient direkt zur photometrischen Bestimmung; der Rest wird zum Auffüllen von 1 *ccm* einer wäßrigen Chromotropsäurelösung auf 100 *ccm* verwendet, was einem Zusatz von 10 *mg* Chromotropsäure zu 1 *g* H-Säure entspricht. Ist K_5^H der Extinktionskoeffizient der untersuchten H-Säure und K_5^{H+Cr} die Extinktion der gleichen Lösung nach dem Versetzen mit Chromotropsäure, dann ist $x = 10 \frac{K_5^H}{K_5^{H+Cr} - K_5^H}$, wobei x wieder den Gehalt an Chromotropsäure in Milligrammen je 1 *g* H-Säure angibt. L. Hänel.

Harze, ätherische Öle. Einen Beitrag zur Analyse von Harzen und ätherischen Ölen gibt W. Sandermann²⁾. Völlig befriedigende Methoden zur analytischen Bestimmung der Harzsäuren sind bis jetzt nicht bekannt. Die Abtrennung der Isomeren in annähernd quantitativer Ausbeute ist infolge der Bildung von Mischkrystallen ebenso unmöglich

¹⁾ Druckfehler im Original. — ²⁾ Seifensieder-Ztg. 64, 402 und 421 (1937).

wie die Isolierung von Derivaten der Harzsäuren, deren bekannteste die Dihydrodextropimarsäure und die Tetraoxyabietinsäure sind. Die beste Möglichkeit zur quantitativen, analytischen Auswertung bietet die von G. Dupont¹⁾ angegebene Kurve, die er bei der Isomerisierung einer 5%igen alkoholischen Harzsäurelösung mit 1% Salzsäure erhielt. Die Methode beruht darauf, daß die Dextropimarsäure gegen Isomerisierungsversuche stabil ist, während alle übrigen in natürlichen Harzgemischen vorkommenden Säuren sich in Abietinsäure umlagern, so daß am Schluß der Isomerisierung nur noch zwei Säuren vorhanden sind. Zur Gesamtanalyse eines natürlichen Harzsäuregemisches, das noch keinen Gehalt an Abietinsäure aufweist, wird die optische Drehung vor (A) und nach (E) der Isomerisierung ermittelt. Es gelten dann die Beziehungen

$$\begin{aligned}\% \text{ Dextropimarsäure} &= D = \frac{E + 104,2}{183,5} \\ &\quad \frac{(A - D 79,3) \cdot 10}{1 - D} - a \\ \% \text{ Lävopimarsäure} &= L = \frac{a + 280,4}{a + 280,4} \\ \% \text{ Proabietinsäure} &= P = 100 - (D + L).\end{aligned}$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist, daß die Proabietinsäure die einzige Zwischenstufe der Isomerisation der Lävopimarsäure zur Abietinsäure ist.

Neben diesem rein optischen Verfahren kann die Dientitation²⁾ in der Harzanalyse Verwendung finden. Das Prinzip ist folgendes: Eine genaue Einwage von Harzsäure wird entweder mit einer eingestellten, alkoholischen Chinonlösung³⁾ oder mit Maleinsäureanhydrid in Reaktion gebracht und der Chinon- bzw. Maleinsäureanhydridüberschuß titrimetrisch bestimmt.

Zur Isomerisierung wird 1 g Harzsäure im Meßkolben mit ätherischer 0,01 n-Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wird laufend der Wert der optischen Drehung bestimmt. Den Endwert der Drehung erhält man, indem man 1 g Säure in wenig ätherischer 0,01 n-Salzsäure löst und 30 Min. am Rückflußkühler kocht. Sodann füllt man auf 10 ccm auf und bestimmt den Drehwert. Da die Lösung mitunter für die Beobachtung ziemlich dunkel ist, kann man die Isomerisation statt mit ätherischer Salzsäure mit kochendem Eisessig vornehmen. Hierzu löst man wieder 1 g Harzsäure in etwa 7 g Eisessig, kocht 2 Stdn., füllt nach dem Erkalten auf 10 ccm auf und bestimmt die Drehung.

Zur Ausführung der Dientitation löst man 1 g Harzsäure in 25 ccm trockenem Benzol, gibt 0,5 g Maleinsäureanhydrid zu und erhitzt in einem Acetylierungskolben mit eingeschlippenem Rückflußkühler 30 Min. auf dem Wasserbad. Sodann fügt man etwa 25 ccm Wasser zu und kocht unter gelegentlichem Umschütteln weitere 15 Min. Nach dem Abkühlen wird

¹⁾ Bull. Soc. chim. de France (4) 29, 727 (1921); (4) 35, 879, 886 (1924). — ²⁾ H. P. Kaufmann und J. Baltes, Fette u. Seifen 43, 93 (1936); vgl. diese Ztschrft. 110, 122 (1937). — ³⁾ W. Sandermann, Dissertation, S. 51, Leipzig 1936.

die Lösung in einen Scheidetrichter von 100 *ccm* umgefüllt und mit 25 *ccm* Äther versetzt. Die Benzol-Äther-Schicht wird nun so oft mit konzentrierter, neutraler Kochsalzlösung ausgeschüttelt, daß das Waschwasser gegen Thymolblau neutral ist. Jetzt titriert man die Benzol-Äther-Lösung im Scheidetrichter mit alkoholischer 0,5 *n*-Kalilauge gegen Thymolblau. Bei den ätherischen Ölen wird ebenso verfahren, mit dem Unterschied, daß man von 5 *g* Öl ausgeht, die mit Maleinsäureanhydrid in 25 *ccm* Benzol 3 Stdn. gekocht werden.

Bei einer Untersuchung über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifungszahl eines Harzes findet W. C. Smith¹⁾, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Ölen, Fetten und Wachsen bei der Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel die Verseifungszahl der Harze mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkohols steigt. Es wird angenommen, daß die Verseifung der Harzsäureester in Butanol nicht bis zu Ende verläuft; selbst beim Erhitzen mit wäßriger Kalilauge ist die Hydrolyse keine vollständige, so daß es nicht gelang, eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Esterzahl von Harzsäuren anzugeben.

L. Hänel.

Wasser. Zur Bestimmung von in Wasser, besonders in Kesselspeisewasser, absorbierten Sauerstoffmengen hat J. v. Makray²⁾ ein Verfahren zum Patent angemeldet, das darauf beruht, daß man auf das Kesselspeisewasser Stickoxyd einwirken läßt und die dadurch hervorgerufene p_H -Änderung mißt. Zur praktischen Durchführung der Methode wird vorgeschlagen, den Wasserstrom in zwei Zweige zu teilen, von dem einen den p_H -Wert direkt zu messen und den p_H -Wert des anderen Stromes nach kontinuierlicher Sättigung mit Stickoxyd zu ermitteln. Aus der Differenz der beiden Werte läßt sich die Menge des absorbierten Sauerstoffes errechnen.

Die Anwendung von fluoreszierenden Indikatoren in der Acidimetrie von gewerblichen Abwässern beschreibt D. Dickinson³⁾. Die Methode beruht darauf, daß Fluorescein und Umbelliferon beim Umschlagpunkt zur alkalischen Reaktion zu fluorescieren beginnen. Der Umschlagpunkt ist der gleiche wie bei Lackmus. Die sauren Abwässer werden direkt mit 0,1 *n*-Lauge bis zur auftretenden Fluoreszenz titriert; liegen alkalische Abwässer vor, so werden sie entweder mit überschüssiger Säure versetzt und zurücktitriert, oder man versetzt sie mit einer alkoholischen 0,2%igen Lösung von Acridin und titriert bis zur beginnenden gelbgrünen Fluoreszenz, die von dem p_H -Wert 5,3 ab beständig ist.

L. Hänel.

Zur mikroskopischen Unterscheidung von Casein- und Blotalbuminleimen in Sperrholz verwenden B. J. Rendle und G. L. Franklin⁴⁾ eine Methylenblau-Eosin-Glyceringelatine. Sie wird durch Mischen einer wäßrigen 2%igen Lösung von Methylenblau und einer ebenfalls 2%igen

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 469 (1937). — ²⁾ DRP. 648381 (1934). — ³⁾ Munic. Eng. sanit. Rec. munic. Motor 101, 69 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 3093 (1938). — ⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 55, 105 T (1936).

Lösung von Eosin in 50%igem Alkohol im Verhältnis 3:1 mit nachfolgendem Zugeben von geschmolzener Glyceringelatine bis zur dunkelblauen Färbung hergestellt. In diese Mischung werden Sperrholzschnitte eingelegt und anschließend unter dem Mikroskop untersucht. Die Farbstoff-Gelatinemischung färbt Holz malvenfarbig an; Caseinleim färbt sich purpurrot, während Blutalbuminleim weinrot angefärbt wird.

L. Hänel.

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von basischem Stickstoff in pflanzlichen Geweben haben W. W. Umbreit und P. W. Wilson¹⁾ ausgearbeitet. Sie erlaubt es, Mengen zwischen 2 und 5 mg Stickstoff mit einer Genauigkeit von 5% zu erfassen. Als Fällungsreagens dient eine Phosphorwolframsäure, in der das Verhältnis zwischen Phosphorpentoxid und Wolframoxid 1:24 beträgt. 20 g dieser Phosphorwolframsäure werden mit 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 100 ccm ergänzt.

Zur Fällung des basischen Stickstoffs wird die Lösung des aufgeschlossenen und von Amiden befreiten Untersuchungsmaterials mit Eisessig gegen Phenolphthalein eben sauer gemacht und auf ein Volumen von 25 ccm gebracht. 20 ccm dieser Lösung werden mit 1,1 ccm 20 n-Schwefelsäure und 2 ccm des Phosphorwolframsäurereagenses versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, bis der größte Teil des Niederschlages gelöst ist, dann 48 Stdn. bei einer Temperatur zwischen 0 und 5° aufbewahrt und vom Niederschlag dekantiert. Der Niederschlag selbst wird mit einer Lösung gewaschen, die in 100 ccm 2,5 g des Phosphorwolframsäurereagenses und 3 ccm konz. Schwefelsäure enthält. Der gewaschene Niederschlag wird abgesaugt. Nachdem das Filtrat und die Waschflüssigkeit vereinigt sind, wird gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit Eisessig schwach angesäuert und auf ein Volumen von 35 ccm gebracht. In 20 ccm der Lösung wird der Nitratstickstoff und in 2—4 ccm der α -Aminostickstoff bestimmt. Der Niederschlag wird in 10 ccm einer 5%igen Natronlauge gelöst; hierauf wird filtriert. Das Filter wäscht man mit Wasser nach. Die erhaltene Lösung soll nicht mehr als 40—45 ccm betragen; sie wird in einen Halbmikro-Kjeldahlkolben umgefüllt und wie üblich weiterverarbeitet.

L. Hänel.

Zur Dichtebestimmung bei puderförmigen Stoffen empfiehlt P. Bary²⁾ ein Verfahren, das es ermöglicht, schnell reproduzierbare, auf 1—2 Einheiten der dritten Dezimalstelle genaue Werte zu liefern, wobei die üblichen Fehlerquellen, die infolge der Abhängigkeit der Benetzbarkeit eines Puders von der verwendeten Flüssigkeit, der Oberflächenspannung dieser Flüssigkeit und der Adsorption von Gasen seitens des untersuchten Stoffes zustande kommen, vermieden werden.

L. Hänel.

Eine Methode zur Feststellung explosiver Gase in geringen Konzentrationen beschreibt S. J. Modzikowski³⁾. Aus dem Gasgemisch ent-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 361 (1936). — ²⁾ Rev. gén. Caoutchouc 13, Nr. 127, 11 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4700 (1937). — ³⁾ Proc. Americ. Gas Assoc. 18, 680 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1491 (1937).

fernt man Kohlendioxyd und Sauerstoff mit den üblichen Methoden, verbrennt den Gasrest und ermittelt in dem dadurch erhaltenen Verbrennungsgasgemisch das neu entstandene Kohlendioxyd. Gleichzeitig bestimmt man die Kontraktion des Gemisches. Durch Vergleich mit den entsprechenden Kenngrößen der bekannteren Gase wird dann auf die Art des untersuchten Gases geschlossen. Liegen kompliziertere Gasgemische vor, so empfiehlt es sich, diese Bestimmung durch eine vollständige Gasanalyse und eine Kohlenoxydbestimmung nach der Jodsäuremethode zu ergänzen. Um die Identifizierung der Gase zu erleichtern, werden die Kennwerte aller wichtigen Brenngase zusammengestellt. L. Hänel.

Untersuchungsmethode und Ergebnisse der adiabatischen Adsorption mit Kieselsäuregel heißt eine Arbeit von E. Ledoux¹⁾. Der Verfasser stellt darin fest, daß isotherme Adsorptionsmessungen über die Lufttrocknung mit Kieselsäuregelen technisch von geringem Interesse sind, da ein isothermes Arbeiten in der Praxis kaum vorkommt. Zur Beurteilung von Kieselgelen wird eine Versuchsanordnung vorgeschlagen, bei der Luft von bekanntem Feuchtigkeitsgehalt durch eine zwischen zwei Siebplatten befindliche Kieselsäuregel-Schicht hindurchgesaugt wird. An verschiedenen Stellen der Gelschicht und am Luftaustritt wird die Temperatur gemessen. Aus den so gewonnenen Ergebnissen kann man Schlüsse über das Verhalten der Gele unter den Bedingungen der Praxis ableiten; insbesondere gelingt es, mit dieser Vorrichtung festzustellen, wann das verwendete Gel unter den herrschenden Anwendungsbedingungen erschöpft ist und möglicherweise aktiviert werden muß.

L. Hänel.

Zur Geruchsbestimmung in klimatisierten Räumen haben V. A. Gant und H. D. Shaw²⁾ einen Apparat konstruiert, der nach der Methode des Ausfrierens die Riechstoffe konzentriert und isoliert. Durch Versuche wird gezeigt, daß aktive Kohle für den genannten Zweck nicht geeignet ist, da die Desorption des Riechstoffes aus der Kohle Schwierigkeiten macht. Der verwendete Ausfrierapparat besteht aus einem mit Korkplatten isolierten Kasten, der mit festem Kohlendioxyd als Kältemittel gefüllt ist, das eine Glasröhre umgibt, die eine Chromeldrahtspirale enthält. Auf der einen Seite des Glasrohres ist eine Saugpumpe angeschlossen, während die andere mit einem Filter und weiterhin mit der zu untersuchenden Luft verbunden ist. Man richtet nun die Saugleistung der elektrisch betriebenen Pumpe so ein, daß in der Minute 1 l Luft das Glasrohr bzw. die Chromeldrahtspirale passiert; die Pumpe läßt man 45 Stdn. laufen. Weiterhin wird dann der relative Geruchswert mit dem Osmoskop³⁾ bestimmt.

L. Hänel.

Eine exakte Ausführung der Dextrinanalyse gibt P. G. Jackson⁴⁾ an. Wasser- und Aschegehalt werden in der üblichen Weise bestimmt. Zur Ermittlung des Stärke- und Dextrosegehalts verrührt man eine

¹⁾ Chim. et Ind. 37, 31 (1937). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 16 (1937). — ³⁾ V. A. Gant, Journ. Pharmacol. 49, 408 (1933). — ⁴⁾ Text. Weekly 19, 155 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3079 (1937).

Einwage von 2 g Dextrin mit wenig kaltem Wasser, spült die Lösung bzw. die Suspension in einen Meßzylinder von 100 ccm, füllt mit Wasser von 30° bis zur Marke auf, schüttelt 1 Stde. und läßt dann 24 Stdn. stehen. Die im Dextrin vorhandene Stärke setzt sich als fester Niederschlag ab. Die darüberstehende klare Lösung wird soweit wie möglich abgehoben. Mit dem Niederschlag wird das Auffüllen, Schütteln und Stehenlassen noch zweimal wiederholt. Die schließlich als Niederschlag gewonnene reine Stärke dampft man in einer Platinschale ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. In 50 ccm der ersten erhaltenen Lösung bestimmt man nach der üblichen Methode den Dextrosegehalt. Der Dextringe halt der Analysesubstanz errechnet sich dann nach der Gleichung:

Reines Dextrin = 100 — (Wasser + Asche + Stärke + Dextrose).

L. Hänel.

Leder, Gerberei. Mit der chemischen Prüfung des pflanzlichen Leders befaßt sich V. Kubelka¹⁾. Der Verfasser hält es für erforderlich, daß außer den subjektiv-mechanischen Prüfungen auch chemische Analysen durchgeführt werden. Diese benutzt er vor allem dazu, festzustellen, ob „Grubengerbung“ oder „Schnellgerbung“ angewendet worden ist. Zu diesem Zweck hat er auf Grund seiner Untersuchungen von Sohlenledern bekannten Ursprungs gewisse Grenzwerte aufgestellt, mit deren Hilfe die beiden Gerbarten voneinander unterschieden werden können. Diese Grenzzahlen betreffen 1. die Ledersubstanz, 2. die Rendementszahlen, 3. das Auswaschbare in Prozenten der Ledersubstanz, 4. das Verhältnis von gebundenem Gerbstoff zu Auswaschbarem. Wie aus den gefundenen Werten einer vergleichenden Tabelle hervorgeht, ist das wichtigste Kriterium für gute Grubengerbung der Gehalt des Leders an Ledersubstanz. Dieses Ergebnis wird ergänzt durch die Bewertung der Struktur der Lederfaser, die man durch physikalische Prüfungen ermittelt. Als dritten Faktor einer Gütebestimmung des Leders bestimmt der Verfasser dessen Lagerfähigkeit. Diese Eigenschaft stellt er durch Prüfung des Materials auf die darin enthaltenen schädlichen und unerwünschten Stoffe fest.

Im großen und ganzen jedoch kommt auch er zu dem Schluß, daß einheitliche Ergebnisse mit den bis jetzt bekannten Prüfungsmethoden nicht erzielt werden können. Er verwirft daher die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Qualitätsindex-Ziffern, da sie für die praktische Beurteilung des Leders keinen Wert hätten.

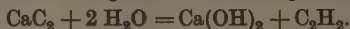
Zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit des Leders beschreiben V. Kubelka und V. Němec²⁾ eine Abänderung ihres früher³⁾ beschriebenen Apparates zur Messung der Wasseraufnahmefähigkeit des Leders. Der von ihnen neuerdings herausgebrachte Apparat ist im Prinzip der gleiche wie das alte Modell, jedoch besteht er im Unterschied zu diesem vollständig aus Glas. Und zwar aus dem Becherglas A, dem genau kalibrierten Hals B und dem Meßkölbchen C, die in der aus

¹⁾ Collegium 809, 549 (1937). — ²⁾ Collegium 808, 179 (1937). — ³⁾ Collegium 758, 311 (1933).

Abb. 19 ersichtlichen Weise aneinandergeschmolzen sind. Auch die Methode hat sich nicht geändert. Jedoch bringt dieser Apparat als Vorteile die größere Preiswürdigkeit, die bessere Möglichkeit, den Meßvorgang zu verfolgen und die bequeme Reinigungsmöglichkeit. Der hier erwähnte neue Apparat hat sich nach den Erfahrungen des Referenten bestens bewährt.

Einige Methoden zur Feuchtigkeitsbestimmung in Falzspänen und Leder werden von M. J. Kutowski und S. M. Cholm-janskaja¹⁾ verglichen; für technische Zwecke wird die „Carbidmethode“ als die geeignetste empfohlen.

Zu dem gleichen Thema äußern sich I. S. Petrow und A. N. Gassnikow²⁾ folgendermaßen: Zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Leder wird Calciumcarbid auf Grund folgender Umsetzung verwendet:



Das entstandene Acetylen wird volumetrisch bestimmt, wobei 1 g H₂O 0,716 g C₂H₂ entwickelt. Diese 0,716 g Acetylen entsprechen 610 ccm bei

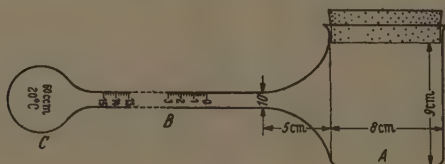


Abb. 19.

0° C und 1 Atm. Die weiteren Ausführungen bringen eine Beschreibung der Methode und der Apparatur.

Über die quantitative Gerbstoffanalyse 1936/37 berichtet im Auftrage der Kommission des IVLIC³⁾ F. Stather⁴⁾. Sein Bericht befaßt sich mit den Methoden zur quantitativen Gerbstoffanalyse, um auf Grund erneuter vergleichender Versuche zu neuen, international anerkannten einheitlichen Prüfungsmethoden zu kommen.

Ein wesentliches Ergebnis ist die Beobachtung, daß ein vorheriges einstündiges Erhitzen der Gerbmaterien so ungenaue Daten liefert, daß es wünschenswert wäre, diese Behandlung in Fortfall kommen zu lassen. Ebenfalls wird empfohlen, die bestehenden internationalen Vorschriften bezüglich eines vorherigen zwölfstündigen Einweichens des zu untersuchenden gemahlenen Gerbmittels entsprechend den gefundenen Ergebnissen nicht mehr in Anwendung zu bringen.

¹⁾ Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) 16, Nr. 2, 54 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3420 (1937). — ²⁾ Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) 16, Nr. 1, 49 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1119 (1937). — ³⁾ Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker. — ⁴⁾ Collegium 806, 340 (1937).

Weiterhin wird das Verfahren nach G. Baldracco¹⁾ einer Prüfung unterzogen und an Hand vieler vergleichender Versuche folgender Vorschlag gemacht: Obwohl in einigen Ländern das Filterverfahren zur Nichtgerbstoffbestimmung angewendet wird, ist man doch der Meinung, das genannte Schüttelverfahren mit fertig chromiertem Hautpulver offiziell als internationale Methode zu erklären.

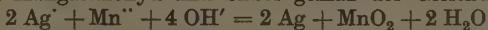
Über die Qualitätsbeurteilung des Leders auf Grund des spezifischen Gewichtes und der Ergebnisse der chemischen Analyse berichtet J. Jány²⁾. Nach den Forschungen des Verfassers scheitern alle analytischen Methoden zur Wertbestimmung von Ledern an gewissen Naturgegebenheiten der Häute und an den verschiedenen ausführbaren Gerbmethode. Die einzige Art, durch die man wenigstens Anhaltspunkte bekommen kann, ist die der mikroskopischen Bestimmung. Diese Prüfungsmethode erweist sich allerdings in der Praxis als ziemlich undurchführbar.

Einen gewissen Wert besitzt auch noch eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Verhältnis zu seinem Hautsubstanzgehalt bzw. Ledersubstanzgehalt. Diese Methode, die in der Praxis leicht durchzuführen ist, dürfte wohl als die einzig brauchbare anzusprechen sein.

Der Verfasser erhärtet seine Darlegungen durch Tabellen und Angaben einzelner Versuchsergebnisse; zur genaueren Einsichtnahme wird auf das Original verwiesen.

W. Herzog.

Mikrochemische Materialprüfung. Y. Kondo³⁾ berichtet über eine Reihe von praktischen Anwendungsmöglichkeiten für die von F. Feigl⁴⁾ empfohlene Mikroreaktion auf Alkalien mit Hilfe des Mangan-Silber-Reagenses, das folgendermaßen hergestellt wird: 2,87 g Manganonitrat $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot aq]$ werden in 40 ccm Wasser gelöst; man fügt eine Lösung von 3,39 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser zu und verdünnt auf 100 ccm. Nun wird Lauge bis zum Auftreten einer schwarzen Fällung zugegeben und filtriert. Diese Lösung gibt in alkalischem Medium eine schwarze Fällung von Mangandioxyd und Silber gemäß der Gleichung



und stellt ein empfindliches Reagens auf freies Alkali, Erdalkalihydroxyd und alle Stoffe, die durch Hydrolyse alkalisch reagieren, dar. Diese Reaktion, die nach Feigl den Nachweis von 0 04 γ Ammoniak ermöglicht, wurde zur warenkundlichen Untersuchung verschiedener Materialien herangezogen.

Zur Papieruntersuchung wurde ein Stückchen Papier, etwa $2 \times 3 \text{ mm}$ groß, verascht und der Rückstand mit Reagenslösung angetüpfelt. Je nach dem Alkaligehalt tritt sofort oder nach einigen Minuten eine Dunkelfärbung ein. Papiere mit starkem Alkaligehalt (Zigaretten-, Schreib-, Zeitungs- und qualitatives Filterpapier) geben Schwarzfärbung,

¹⁾ Georg Grasser, Handbuch f. gerberei-chemische Laboratorien, 2. Aufl., II, S. 312 (1922). — ²⁾ Collegium 812, 693 (1937). — ³⁾ Mikrochim. Acta 1, 154 (1937). — ⁴⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 271 (1935).

während die Asche von quantitativem Filterpapier (Schleicher & Schüll) fast gar nicht reagiert.

In gleicher Weise wurden Kohlen (Probenmenge 0,1 g) untersucht. Diese gaben je nach Herkunft ganz verschiedene Reaktion. Durch Extrahieren der Kohlenasche mit Wasser und Antüpfeln des nach Eindampfen erhaltenen Rückstandes wurde festgestellt, daß Steinkohlen- und Braunkohlenasche wenig wasserlösliche alkalische Bestandteile enthält, Holzkohle dagegen viel. Die Herkunft der Asche kann auf diese Weise mit kleinen Materialmengen festgestellt werden.

Bei Untersuchung von Seifen wird eine frische Schnittfläche mit 1 Tropfen Reagens benetzt. Charakteristisch ist die Zeit, nach der sich die Reaktion, die gewöhnlich am Rand des Tropfens beginnt, einstellt. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß der Ausfall der Reaktion im wesentlichen vom Wassergehalt der Seife abhängig ist, daß aber immerhin ein Erscheinen der Farbe erst nach 10—20 Min. die Annahme gestattet, daß die Seife kein freies Alkali enthält.

Zur Untersuchung von Gläsern wurde in der Achatreibschale fein zerriebenes Glas in der Vertiefung einer Tüpfelplatte oder auf einer Wedekindschen Magnesiarinne mit 1 Tropfen Reagens verrührt. Nach einigen Minuten wird die Intensität der Färbung beurteilt, die ein Maß für den Alkaligehalt der Gläser darstellt. Sogar Antüpfeln der angeritzten Glasoberfläche ermöglicht schon eine grobe Orientierung.

Endlich wurde die Reaktion zur Beurteilung der temporären Wasserhärte herangezogen, indem 1 Tropfen bestimmter Größe auf einem matt geätzten, gut gereinigten Objektträger bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 80—100° eingedampft wurde und einige Minuten nach dem Antüpfeln (gegebenenfalls nach Abspülen des Reagensüberschusses mit Wasser) gegen eine aus gleich großen Tropfen verschiedener Härtegrade (0,5, 1, 2, 3, . . . 10) hergestellten Skala verglichen wurde. Innerhalb dieses Bereiches ist eine Schätzung auf 50% möglich. Versuche mit 0,01 *ccm* (Mikrotropfen) ergaben noch zur Orientierung brauchbare Werte. Eine rasche Entscheidung, ob weiches oder hartes Wasser vorliegt, kann durch Verglühen des Eindampfrückstandes und Prüfung der zurückbleibenden Oxyde getroffen werden. Nachdem man zur normalen Härtebestimmung 100 *ccm* Wasser braucht, dürfte diese Methode trotz ihrer geringen Genauigkeit immer dort, wo mit wenig Probe ein Urteil über die Beschaffenheit eines Wassers gefällt werden soll, wertvolle Dienste leisten. Außerdem ermöglicht die Reaktion rasch die Feststellung, wie weit Alkalisalze glühbeständig sind. Zum Beispiel wurde Natriumfluorid nach dem Glühen geprüft und, da starke Reaktion eintrat, als nicht glühbeständig erwiesen.

Edith Kroupa.

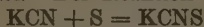
3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Bestimmung von Schwefel und Arsen in Arzneimitteln. Über die Bedeutung und Bestimmung des Schwefels von verschiedenen

Bindungsformen in Arzneimitteln berichten E. Schulek und O. Clauder¹⁾. Für die Untersuchung von Arzneimitteln hat die Bestimmung des im freien Zustand vorliegenden Schwefels, des gelösten Schwefels oder des in elementarer Form sich ausscheidenden bzw. abscheidbaren Schwefels besonderes Interesse. Hierzu am meisten geeignet scheint das entsprechend abgeänderte Verfahren, das E. Schulek²⁾ zur Bestimmung des Polysulfidschwefels empfohlen hat und das vom V. Schweizerischen sowie vom I. Estländischen Arzneibuch übernommen worden ist. Das Verfahren gründet sich darauf, daß sich der Polysulfidschwefel in schwach alkalischem Medium mit Kaliumcyanid zu Kaliumrhodanid verbindet; das überschüssige Kaliumcyanid sowie das gebildete Alkali-(Erdalkali-)sulfid werden mit Borsäure zersetzt. Der Schwefelgehalt der Rhodansäure wird ebenfalls nach E. Schulek³⁾ über Bromcyan jodometrisch bestimmt. Dasselbe Prinzip liegt der Bestimmung von freiem oder gelöstem Schwefel entsprechend abgeändert zugrunde. In ein Kölbchen von 50 ccm Fassungsvermögen wird eine 1—25 mg Schwefel entsprechende Substanzmenge eingewogen; man gibt 0,2 g Kaliumcyanid hinzu und löst letzteres in 10—20 Tropfen Wasser. Dann versetzt man mit 5 ccm reinem Aceton, versieht den Kolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt ihn 15—20 Min. lang. Darauf wird der Kühler entfernt, das Aceton auf dem Wasserbad verdampft und der Kolbeninhalt mittels eines Luftstromes eingetrocknet. Den trockenen Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert durch ein kleines Filter in einen Kolben von 100 ccm und wäscht mit so viel Wasser nach, daß das Volumen etwa 60 ccm beträgt. Bei Gegenwart von Fetten, Harzen, Farbstoffen usw. gibt man zum Zwecke der Reinigung nach der Acetonbehandlung 15 ccm Wasser in den Kolben und kocht auf; zur heißen Lösung fügt man 1 g Magnesiumoxyd und schüttelt den verkorkten Kolben gut durch. Dann filtriert man durch ein vorbereitetes benetztes Papierfilter von 9 cm Durchmesser und wäscht fünfmal mit je 10 ccm heißem Wasser nach. Zum Filtrat gibt man 1 g Borsäure und etwas Bimssteingries und vertreibt den Cyanwasserstoff durch 10 Min. langes lebhaftes Kochen. Der Rückstand von etwa 20—25 ccm wird in einen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit Glasstopfen gespült, mit 5 ccm 20%iger Phosphorsäure angesäuert und mit so viel Bromwasser versetzt, daß die Flüssigkeit gerade bleibend gelb gefärbt wird. Der Bromüberschuß wird mit 1—2 ccm 5%iger Phenollösung gebunden (umschütteln!), dann wird 1 g Kaliumjodid zugegeben und das ausgeschiedene Jod, je nach dessen Menge, mit 0,1 n- oder 0,01 n-Thiosulfatlösung gemessen. 1 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 1,604 mg Polysulfidschwefel. Der Reaktion liegen folgende Gleichungen zugrunde:



In organischer Bindung vorliegender Schwefel wird nach dem be-

¹⁾ Pharm. Zentrallhalle 78, 625 u. 653 (1937). — ²⁾ Diese Ztschrft. 65, 352 (1925). — ³⁾ Diese Ztschrft. 62, 337 (1923).

kannten Cariusschen Schwefelbestimmungsverfahren ermittelt. Es kann wichtig sein, die Menge der locker gebundenen Methansulfosäure- oder Methansulfoxylsäure-Gruppe zu bestimmen; organische Verbindungen, welche die erwähnten Gruppen enthalten, spalten unter Säureeinwirkung schweflige Säure und Formaldehyd ab. So können Novalgin (= phenyldimethylpyrazolon-methylamidomethan-sulfosaures Natrium) und Melubrin (= phenyldimethylpyrazolonamido-methansulfosaures Natrium) auf Grund der beim Kochen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure freiwerdenden schwefligen Säure leicht bestimmt werden; der gleichzeitig freiwerdende Formaldehyd läßt sich jedoch nicht quantitativ erfassen, weil die beim Kochen mit Säuren entstehenden organischen Spaltprodukte mit dem Formaldehyd in Reaktion treten.

E. Schulek und L. Szlatinay¹⁾ befassen sich auch mit der Bestimmung des in den Sulfoxygruppen enthaltenen Schwefels von Verbindungen des Neosalvarsantyps durch Destillation und verwenden hierzu einen besonderen Apparat, der auch von A. Dózsa²⁾ mit näheren Einzelheiten über die Ausführung der Analyse beschrieben worden ist. Die Bestimmung der Methansulfosäuregruppe kann auch ohne Destillation als Bariumsulfat erfolgen; zu diesem Zweck wird die Substanz in ein Zentrifugengefaß eingewogen, in 30 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm 10%iger Bariumchloridlösung, 2 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und mit 5 ccm 10%iger Salzsäure versetzt; nach 12 Std. wird das sich als fast unfiltrierbares Pulver abscheidende Bariumsulfat zentrifugiert und ausgewaschen. Dann übergießt man den Niederschlag mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und wenig Perhydrol und kocht, bis sich der Niederschlag löst. Die abgekühlte Lösung wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und das sich ausscheidende Bariumsulfat abfiltriert, ausgewaschen und verascht. Als Sulfosäure vorliegender Schwefel läßt sich durch vollkommene Zerstörung in Sulfatschwefel überführen und durch einfaches Niederschlagen als Bariumsulfat bestimmen; die Verfasser benutzen hierzu eine besonders konstruierte Bombe neuen Typs³⁾ und geben nähere Anweisungen für die Durchführung des Verfahrens. In der eben angeführten Veröffentlichung „Über die Bestimmung des Arsens und des gesamten und des abdestillierbaren (Sulfoxyat-)Schwefels, zwecks Kontrolle der Arsenbenzolpräparate vom Neosalvarsantypus“ teilen E. Schulek und L. Szlatinay⁴⁾ folgendes Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels mit: Eine Substanzmenge von etwa 0,2 g wird in einem Kjeldahlkolben von 100 ccm Inhalt mit 8 ccm konz. Salpetersäure übergossen bzw. unter dauerndem Schütteln gelöst; die Flüssigkeit wird hierauf mit 5 ccm Perhydrol versetzt und vorsichtig bis auf etwa 2 ccm eingekocht; nach wiederholtem Hinzufügen von 5 ccm konz. Salpetersäure und 2 ccm Perhydrol wird das Abkochen dreimal wiederholt. Zur Entfernung des Nitrats fügt man 5 ccm konz. Salzsäure hinzu und kocht bis auf 2—3 ccm ein; dieses Verfahren wird nötigenfalls

¹⁾ Arch. der Pharm. 275, 268 (1937). — ²⁾ Ber. Ungar. Pharm. Ges. 9, 475 (1933); vgl. diese Ztschrft. 101, 381 (1935). — ³⁾ Ausgeführt von der Firma Julius Peters, Berlin. — ⁴⁾ a. a. O. S. 271.

so lange wiederholt, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Zwecks weiterer Oxydation verdünnt man die Lösung auf etwa 25 *ccm* und versetzt mit so viel 0,1 *n*-Kaliumpermanganatlösung, daß die rote Farbe auch beim Erwärmen einige Minuten bestehen bleibt. Der Überschuß an Permanganat wird mittels Perhydrols entfernt und die Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von Methylrot neutralisiert; nach dem Verdünnen auf 100 *ccm* wird mit 1 *ccm* 0,1 *n*-Salzsäure angesäuert und das Sulfat durch Zutropfenlassen von 10 *ccm* 5%iger Bariumchloridlösung, nach dem Verfahren von L. W. Winkler¹⁾ gefällt.

Zur Bestimmung des Arsens werden etwa 0,02—0,2 *g* Substanz in einen Kjeldahlkolben von 100 *ccm* Inhalt eingewogen und mit 5 *ccm* Perhydrol übergossen; man setzt 5 *ccm* konz. Schwefelsäure vorsichtig zu und schwenkt um. Sodann erhitzt man den Kolben mit kleiner Flamme, wobei eine etwa auftretende gelbe Färbung sofort durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu beseitigen ist, und kocht das farblose Reaktionsgemisch unter mehrmaliger Zugabe von 1—2 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd noch 30 Min. lang. Nachdem das Perhydrol verkocht ist und schwere Schwefelsäuredämpfe erschienen sind, läßt man den Kolben abkühlen und fügt etwa 0,2 *g* chlorfreies Hydrazinsulfat zu, ohne daß letzteres an die Kolbenwand gelangt; zum Vertreiben des hierbei gebildeten Schwefeldioxyds kocht man die Flüssigkeit 20 Min. Nach dem Erkalten gibt man 30 *ccm* Wasser und nach dem Abkühlen etwa 0,2 *g* Kaliumbromid zu, worauf mit 0,1 *n*-Kaliumbromatlösung bis zur Gelbfärbung titriert wird.

E. Schubert.

Untersuchung von Eisenpräparaten. Zur Bestimmung von officinellen Eisenpräparaten mittels Cerisulfats teilen C. G. Lyons und F. N. Appleyard²⁾ mit, daß die Bestimmung des EisenII-Ions in Ferrum carbonicum cum saccharo mittels Cerisulfats genauere Werte liefert als die Titration mit Dichromat, die zu hohe Resultate ergibt. Als geeigneter Indikator erwies sich Ferro-o-phenanthrolin. Das Eisenpräparat wird am besten in verdünnter Schwefelsäure gelöst; bei Anwendung von Phosphorsäure geht ein Teil des Eisens in dreiwertiges Eisen über.

C. Morton und D. C. Harrod³⁾ berichten ebenfalls über die Bestimmung von Eisenzuckerverbindungen. Führt man die Titration mit Dichromat unter Zusatz von Kaliumferriocyanid oder Diphenylamin aus, so werden zu hohe Resultate erhalten. G. B. Heisigs⁴⁾ Jodatomethode ergibt Werte, die mit den Ergebnissen der elektrometrischen Titration sehr gut übereinstimmen.

Zur Bestimmung von Mangan im Eisen-Mangancitrat veröffentlicht G. J. W. Ferrey⁵⁾ einen Beitrag. Die Bestimmungsmethode

¹⁾ Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Die chemische Analyse XXIX, S. 133 (1931). — ²⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. 9, 462 (1936). — ³⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. 9, 480 (1936). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 77, 62 (1929). — ⁵⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. 9, 471 (1936).

des englischen Arzneibuches hat verschiedene Fehlerquellen. 1. Die Oxydation zu Permanganat ist nicht vollständig. 2. Durch die vorhandene Citronensäure wird ein Teil des gebildeten Permanganats verbraucht. 3. Die Titration von Permanganat mit Arsenit verläuft in einem Sinne nur unter vollkommen gleichen Bedingungen. Es wird vorgeschlagen, die Oxydation von Eisen-Mangancitrat mit Ammoniumpersulfat und verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat und 25%iger Schwefelsäure vorzunehmen. Der hierbei erhaltene braune Niederschlag wird durch tropfenweise Zugabe von schwefliger Säure gelöst, aufgekocht und nochmals mit Persulfat oxydiert. Nach dem Erkalten wird mit 0,025 n-Arsenitlösung titriert.

E. Schubert.

Über die Bestimmung von Jod in Meditren, Jodoxychinolinsulfonsäure und Jodchloroxychinolin berichtet J. C. de Jong¹⁾. Die Bestimmung des Jodgehaltes nach der Methode des Niederländischen Arzneibuches V gibt zu niedere Werte. Der Verfasser schlägt folgendes Verfahren vor: Man löse 0,25 g Meditren in 25 ccm Wasser, füge 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 25) und 25 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, koche die Mischung 5 Min. lang, kühle ab und setze dann auf einmal einen Überschuß von Natriumbisulfitpulver zu, so daß eine klare Lösung erhalten wird. Nach Zusatz von 10 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung und 25 ccm Salpetersäure wird die Mischung gekocht, wieder abgekühlt und der Überschuß an Silbernitrat mit 0,05 n-Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisenammoniakalaun als Indikator zurücktitriert. Bei Anwesenheit von organisch gebundenem Chlor, z. B. von Jodchloroxychinolin, löst man 0,12 g dieser Substanz in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge auf, fügt 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (1:25) und 25 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, kocht so lange, bis kein Chlor mehr entweicht (Kaliumjodidstärkepapier), kühlt ab, versetzt mit einem Überschuß von Natriumbisulfitpulver und verfährt wie vorher. Zur Bestimmung des Chlor- und Jodgehaltes löst man 0,12 g Jodchloroxychinolin in einer Mischung von 5 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser auf, fügt 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (1:25) hinzu, kocht 15 Min. lang und verfährt weiter wie oben beschrieben.

E. Schubert.

Über die Untersuchung von Stannoxytabletten und übereinstimmenden Präparaten (quantitative Bestimmung von Sn, SnO und SnO₂ in Tabletten) berichtet H. J. van Giffen²⁾. Bei der dem Verfahren zugrunde liegenden Reaktion $\text{Sn} + 2\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2\text{Cu}^{+}$ in wäßriger Lösung mit Cuprichlorid kann die Bildung von Zinnoxchlorid durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniumchlorid vermieden werden. Da ein starker Überschuß an Cuprichlorid außer Zinn auch Zinnoxidul mehr oder weniger löst, muß der Überschuß an Cuprichlorid eingeschränkt werden, wenn man brauchbare Werte erhalten will. Nach den gesammelten Erfahrungen werden im Original genaue Angaben über die Bestimmung des Zinngehaltes in Nebenbestandteilen sowie des in Salz-

¹⁾ Pharm. Weekbl. 74, 608 (1937). — ²⁾ Pharm. Weekbl. 74, 250 (1937).

säure löslichen Zinns in Zinnverbindungen, des Gesamtzinngehaltes und des Zinnoxiduls und Zinnoxids in den Nebenbestandteilen mitgeteilt.

E. Schubert.

Eine maßanalytische Bestimmung von Natriumglycerophosphat kann nach S. Babitsch¹⁾ durch Fällung mit Bleinitrat und Rücktitration ausgeführt werden. Man löst 0,1–0,2 g Natriumglycerophosphat in 20–25 ccm Wasser, fügt 5–10 ccm 0,5 n-Bleinitratlösung hinzu und kocht die Mischung 5–10 Min. lang, worauf filtriert wird. 25 ccm des Filtrats werden mit Phenolphthalein versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt und mit 0,1 n-Natriumcarbonatlösung titriert, bis schwache Rosafärbung eintritt; hierauf wird wieder zum Kochen erhitzt und, falls Entfärbung eingetreten ist, noch tropfenweise 0,1 n-Natriumcarbonatlösung hinzugefügt. Natriumkakodylat gibt mit Bleinitrat keine Fällung.

E. Schubert.

Über die Titerstellung der 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung mittels Kaliumbichromats äußert sich E. Tschirch²⁾. Er kritisiert die im DAB VI vorgeschriebene Methode zur Titerstellung als unzweckmäßig und umständlich; es wird dagegen empfohlen, zur Einstellung der Thiosulfatlösung eine genau 0,1 n-Kaliumbichromatlösung, die durch Lösen von 4,9037 g $K_2Cr_2O_7$ zu 1 l mit destilliertem Wasser erhalten wird, zu verwenden. Es hat sich gezeigt, daß die in den Handel gebrachten und mit Garantiescheinen versehenen Laboratoriumspräparate, wie z. B. Kaliumbichromat zur Analyse von E. Merck, Darmstadt, eine vollkommen genügende Reinheit besitzen, um als Urtitersubstanz Verwendung zu finden; dazu kommt noch als besonderer Vorteil die praktisch unbegrenzte Haltbarkeit einer 0,1 n-Kaliumbichromatlösung. Der Gang der Einstellung einer Natriumthiosulfatlösung, die durch Lösen von 25 g Natriumthiosulfat pro anal. „Merck“ zu 1 l unter Zugabe von 0,1 g Natriumcarbonat erfolgt ist, wird beschrieben. In einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben gibt man 10 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung, verdünnt mit 100 ccm Wasser, säuert mit 20 ccm 25%iger Salzsäure an und läßt in dieses Gemisch unter leichtem Umschwenken 20 ccm 0,1 n-Kaliumbichromatlösung aus einer Bürette zulaufen. Hierauf wird sofort mit der einzustellenden Thiosulfatlösung das gebildete freie Jod titriert. Gegen Ende der Reaktion werden 10 ccm Stärkelösung zugefügt. Nun wird bis zum Farbumschlag langsam austitriert; der Umschlag erfolgt scharf und eindeutig. Ein Nachbläuen, übrigens ein Zeichen für ungenügenden Säurezusatz, tritt nicht ein. Es wurde z. B. dreimal der Wert von 19,90 ccm Natriumthiosulfatlösung gefunden. Berechnung des Faktors:

etwa normal: normal = 1:x, also $19,90:20 = 1:x$; $x = 1,005$.

E. Schubert.

Über ein neues Verfahren zum Nachweis von kolloidem Ceroxalat für das Apotheken-Laboratorium berichtet E. Herrmann³⁾. Die Feststellung, ob das in einem Spezialpräparat vorliegende Ceroxalat in

¹⁾ Sammelh. Fragen Pharmazie (russ.) 1936, S. 30. — ²⁾ Pharm. Ztg. 82, 450 (1937). — ³⁾ Deutsch. Apoth. Ztg. 52, 331 (1937)

kolloider Form vorliegt, ist deshalb besonders wichtig, weil gewöhnliches Ceroxalat nicht so zuverlässig wirkt wie kolloides. Der Nachweis wird wie folgt ausgeführt: Zwei Tabletten „Peremesin“ werden mit 5 ccm Wasser aufgeschlämmt und etwa $\frac{1}{4}$ Stde. unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen. Dann schleudert man in einer Zentrifuge die unlöslichen Anteile der Tablettenmasse ab, bis eine ziemlich blanke, schwach braungelbe, opaleszierende Lösung entstanden ist. Die überstehende Flüssigkeit gießt man nun vorsichtig durch ein kleines Filter, wobei man vermeidet, größere Mengen des Bodensatzes mit auf das Filter zu bringen, durch den infolge von Adsorption und Autofiltration Verluste an kolloidem Ceroxalat entstehen könnten. Zu dem Zentrifugat bzw. Filtrat gibt man 5 Tropfen 10%iges Wasserstoffsuperoxyd, 1 ccm 10%ige Ammoniumnitratlösung und 0,5 ccm konz. Ammoniak. Die Lösung färbt sich bei Gegenwart von kolloidem Ceroxalat infolge des ausgeschiedenen Cerihydroxyds gelb; beim Kochen flockt ein citronengelber Niederschlag aus. Auf diese Weise gelingt es leicht, gewöhnliches Ceroxalat von kolloidem zu unterscheiden. Der Nachweis kann auch mit Hilfe eines Ultramikroskopes geführt werden, falls ein solches zur Verfügung steht.

E. Schubert.
